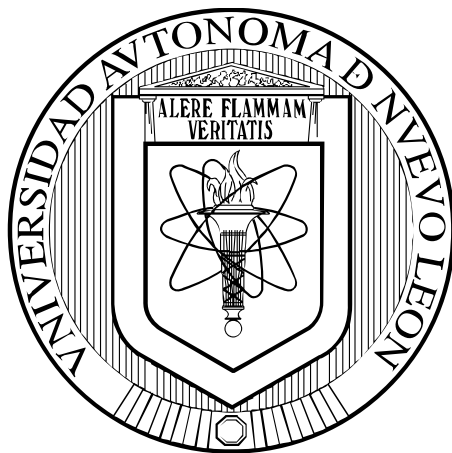


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**DESARROLLO DE HETEROESTRUCTURAS BASADAS EN FERRATOS  
 $MFe_2O_4$  (M=Cu, Ni) CON ÓXIDOS SIMPLES Y COMPLEJOS PARA SU  
APLICACIÓN EN LA GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

**POR**

**I.Q. AURORA SOTO ARREOLA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA  
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**AGOSTO, 2018**

**DESARROLLO DE HETEROESTRUCTURAS BASADAS EN FERRATOS  
MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Cu, Ni) CON ÓXIDOS SIMPLES Y COMPLEJOS PARA SU  
APLICACIÓN EN LA GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

Aprobación de la Tesis:

---

**DRA. LETICIA MYRIAM TORRES GUERRA**  
Director de Tesis

---

**DR. JUAN MANUEL MORA HERNÁNDEZ**  
Evaluador de Tesis

---

**DR. ALFREDO AGUILAR ELGUÉZABAL**  
Evaluador de Tesis

---

**DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO**  
Subdirector de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

Aurora Soto Arreola

Fecha de Graduación: XXXX

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título de estudio:

**Desarrollo de Heteroestructuras basadas en ferratos  $MFe_2O_4$  ( $M=Cu, Ni$ ) con óxidos simples y complejos para su aplicación en la generación fotocatalítica de hidrógeno**

Número de páginas: XXX

**Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**

**Propósito y Método de Estudio:** Para satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad actual se han desarrollado diferentes investigaciones centradas en la búsqueda de energías limpias y sustentables. Una alternativa con gran potencial es el uso del hidrógeno como vector energético obtenido a partir de tecnologías amigables con el medio ambiente y de bajo costo, tal es el caso de la fotocatálisis heterogénea, proceso que se empleó en el presente proyecto para la producción de hidrógeno. Las innovaciones en esta área están dirigidas hacia el desarrollo de materiales con eficiencias competitivas para hacer posible la aplicación a mayor escala de este proceso. Con esta visión, se planteó la preparación de materiales novedosos basados en óxidos metálicos con estructura tipo espinela  $MFe_2O_4$  ( $M= Cu, Ni$ ) a través del empleo de diferentes métodos de síntesis: estado sólido, precursor polimérico e hidrotermal; buscando mejorar las propiedades fisicoquímicas de

estos compuestos y analizando el efecto de diferentes alternativas para mejorar su desempeño fotocatalítico, tales como el uso de agentes de sacrificio y la formación de heteroestructuras tipo II. **Contribuciones y Conclusiones:** Los resultados obtenidos en esta investigación mostraron que los ferratos de cobre y níquel sintetizados por estado sólido presentan las mayores actividades en la producción de hidrógeno ( $336$  y  $234 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , para el ferrato de cobre y níquel respectivamente), debido a la alta cristalinidad de las muestras, menor recombinación de cargas y mayor homogeneidad en la distribución del tamaño de partícula. Estos materiales fueron usados para la formación de heteroestructuras acoplándolos con óxidos simples ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$ ) en diferentes proporciones 1,3 y 5 %. Las actividades fotocatalíticas más eficientes, se obtuvieron con las muestras:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  3 % y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  3% incrementando hasta 2 veces la actividad de los ferratos puros y hasta 4 veces la actividad de los óxidos simples. Esto fue atribuido al nivel adecuado de las bandas de conducción y de valencia de los componentes, lo que permitió una mejora en los procesos de separación, transferencia y aprovechamiento de las cargas fotogeneradas, tal como se determinó en los análisis de fotoluminiscencia y en las pruebas electroquímicas realizados a las heteroestructuras. En resumen, el análisis de resultados demuestra que los ferratos de cobre y níquel, obtenidos por reacción en estado sólido, son materiales competitivos para ser empleados en la producción fotocatalítica de Hidrógeno.

---

Dra. Leticia M. Torres Guerra  
Director de Tesis

---

Dra. Ali M. Huerta Flores  
Co-Director de Tesis



## **DEDICATORIA**

*A mi compañero de vida, porque su ayuda ha sido esencial para mí,  
no sólo por haber estado en los momentos más turbulentos, sino  
también, por su gran paciencia y motivación, que me permitieron  
sacar adelante este proyecto. Este logro es también suyo.*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer:

A mis padres y hermanos, por brindarme su amor y su apoyo a lo largo de mi vida, sobre todo en los momentos difíciles que se han presentado. Gracias por sus palabras y grandes enseñanzas.

A mi directora de tesis, la **Dra. Leticia M. Torres Guerra**, por tomarse el tiempo para guiarme en el desarrollo de este proyecto; pero, sobre todo, por transmitirme una gran pasión y dedicación por la investigación.

A mi co-directora de tesis, la **Dra. Ali M. Huerta Flores**, por su dedicación y paciencia, y por compartirme sus conocimientos y experiencias que fueron de gran valor para la generación de nuevos conocimientos.

A mi revisor externo, el **Dr. Alfredo Aguilar Elguézabal**, por el tiempo dedicado para la revisión de esta tesis.

Al cuerpo académico del Departamento de Ecomateriales y Energía: **Dr. Isaías Juárez, Dra. Elvira Zarazúa, Dr. Daniel Sánchez, Dra. Edith Luévano, Dra. Rocío Alfaro, Dr. Édgar Carrera y Dr. Manuel Mora**. Gracias por sus consejos y aportaciones durante mi paso por el Departamento. También un agradecimiento para la **Lic. Cristy Cisneros, M.C. Omar Carrasco, QFB. Silvia López, LQI. Williams I. Suárez y LCC. Francisco Gámez**, por su valiosa ayuda que facilitó el desarrollo de esta investigación.

A mis amigos y buenos compañeros de la maestría: **Ing. Mónica Vázquez, Ing. Sebastián Galindo, QFB. Mitzy Gervacci e Ing. Glenda Martínez**, al igual que a: **MC. Felipe Garay, MC. Teresa Montalvo, MC. Sergio López, LF. Juan Aguilar, LF. Julio Vallejo, Ing. Yerania Rodríguez, MC. Luz Ibarra, MC. Manuel Ávila**. Gracias por su amistad, la convivencia y por compartir momentos increíbles que hicieron más ameno y llevadero este proceso.

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES**

Al **Instituto de Ingeniería Civil**, de la **Universidad Autónoma de Nuevo León**, por darme la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía**, del Instituto de Ingeniería Civil, por facilitarme la infraestructura necesaria para desarrollar todo el trabajo experimental de la presente investigación y con ello obtener el grado de Maestría.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el financiamiento otorgado a través de la beca No. 441535 y la beca mixta de movilidad nacional (estancia de investigación CIMAV, Chihuahua). Así como, por el financiamiento otorgado a los siguientes proyectos: CB-2014-237049, NRF-2016-278729, PDCPN-2015-01-487), FIC-UANL (PAICYT-IT467-15), SEP (PROFOCIE-2014-19-MSU0011T-1, PRODEP-103.5 /15/14156).

Al personal de la biblioteca del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL, por el apoyo y las facilidades brindadas para la culminación de esta investigación.

# ÍNDICE GENERAL

	Página
CAPÍTULO I .....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Generalidades .....	1
1.2 El hidrógeno como vector energético .....	3
1.3 Producción de hidrógeno por descomposición fotocatalítica del agua .....	6
1.4 Propiedades físico-químicas ideales de un fotocatalizador .....	8
1.5 Materiales para la producción fotocatalítica de hidrógeno .....	10
1.6 Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica .....	11
1.7 Formación de heteroestructuras .....	13
1.8 Compuestos con estructura tipo espinela .....	15
1.9 Análisis crítico de la bibliografía de formación de heteroestructuras basadas en ferratos $MFe_2O_4$ ( $M=Co, Zn, Cu, Ca, Ni, Mg$ ) con estructura tipo espinela para su aplicación fotocatalítica en la producción de hidrógeno. ....	18
1.9.1 Ferrato de Cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) .....	19
1.9.2 Ferrato de magnesio ( $MgFe_2O_4$ ) .....	19
1.9.3 Ferrato de Zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) .....	20
1.9.4 Ferrato de calcio ( $CaFe_2O_4$ ) .....	21
1.9.5 Ferrato de Cobre ( $CuFe_2O_4$ ) .....	22
1.9.6 Ferrato de Níquel ( $NiFe_2O_4$ ) .....	23
1.9.7 Óxido de Zinc ( $ZnO$ ) .....	25
1.9.8 Óxido de Hierro ( $Fe_2O_3$ ) .....	26
1.9.9 Titanato de Bario ( $BaTiO_3$ ) .....	27
1.10 Aportación científica del proyecto .....	27
1.11 Justificación .....	29
1.12 Hipótesis .....	30
1.13 Objetivo General .....	30
1.14 Objetivos Específicos .....	31
CAPÍTULO II .....	33
2. MÉTODO EXPERIMENTAL .....	33
2.1 Síntesis de materiales .....	34

2.1.1 Síntesis de $MFe_2O_4$ ( $M = Cu, Ni$ ) por reacción en estado sólido.....	34
2.1.2 Síntesis de $MFe_2O_4$ ( $M = Cu, Ni$ ) por método de precursor polimérico .....	35
2.1.3 Síntesis de $MFe_2O_4$ ( $M = Cu, Ni$ ) por método hidrotermal.....	37
2.1.4 Síntesis de ZnO por método hidrotermal.....	39
2.1.5 Síntesis de $Fe_2O_3$ por método solvent-deficient .....	40
2.2 Formación de heteroestructuras tipo II .....	41
a) Composito particulado.....	41
b) Preparación In situ. ....	41
2.3 Caracterización de los materiales .....	42
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	42
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	44
2.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis .....	45
2.3.4 Espectroscopia de fluorescencia (PL) .....	45
2.3.5 Fisisorción de Nitrógeno (método BET) .....	46
2.3.6 Caracterización electroquímica.....	47
2.3.6 Evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno.....	49
CAPÍTULO III .....	51
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	51
3.1 Caracterización de los ferratos $MFe_2O_4$ (donde $M = Cu, Ni$ ) puros.....	51
3.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los ferratos de cobre y de níquel, para la producción de hidrógeno. ....	66
3.2.1 Efecto del uso de un agente de sacrificio.....	69
3.3 Caracterización de heteroestructuras $MFe_2O_4/Fe_2O_3$ (donde $M = Cu, Ni$ ).....	71
3.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras $CuFe_2O_4-Fe_2O_3$ Y $NiFe_2O_4-$ $Fe_2O_3$ en la producción de hidrógeno. ....	79
3.5 Caracterización de heteroestructuras $MFe_2O_4/ZnO$ (donde $M = Cu, Ni$ ) .....	81
3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras $MFe_2O_4-ZNO$ en la producción de hidrógeno. ....	96
3.7 Caracterización de heteroestructuras $MFe_2O_4/BaTiO_3$ (donde $M = Cu, Ni$ ).....	99
3.8 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras $MFe_2O_4- BaTiO_3$ en la producción de hidrógeno. ....	108
CAPÍTULO IV .....	111
4. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PRODUCTOS DERIVADOS.....	111

4.1 CONCLUSIONES .....	111
4.2 RECOMENDACIONES .....	114
4.3 PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTA TESIS.....	115
REFERENCIAS.....	116
ANEXOS .....	127

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
<b>1.1</b> Resumen de las condiciones para la producción fotocatalítica de H <sub>2</sub> empleando ferrato de cobre como fotocatalizador, reportado en la bibliografía.....	23
<b>1.2</b> Resumen de las condiciones para la producción fotocatalítica de H <sub>2</sub> empleando ferrato de níquel como fotocatalizador, reportado en la bibliografía.....	25
<b>2.1</b> Resumen de las temperaturas de equilibrio termodinámico y los tiempos de reacción de los ferratos de cobre y níquel sintetizados durante el proyecto.....	39
<b>3.1</b> Tamaño del cristalito de los ferratos de cobre y níquel.....	54
<b>3.2</b> Valores de la energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> ) para los ferratos de cobre y de níquel, sintetizados por tres métodos distintos .....	58
<b>3.3</b> Área superficial de los polvos de CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> preparados.....	61
<b>3.4</b> Resumen de los valores de la energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> ) para las heteroestructuras MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=Cu, Ni).....	75
<b>3.5</b> Resumen de los valores de la energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> ) para las heteroestructuras MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnO (M=Cu, Ni).....	88
<b>3.6</b> Relación del porcentaje en peso de las heteroestructuras CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -BaTiO <sub>3</sub> .....	99
<b>3.7</b> Relación del porcentaje en peso de las heteroestructuras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -BaTiO <sub>3</sub> .....	99
<b>3.8</b> Resumen de los valores de la energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> ) para las heteroestructuras MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -BaTiO <sub>3</sub> (M=Cu, Ni).....	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Consumo energético global 2015.....	1
1.2 Tecnologías para generación de hidrógeno .....	5
1.3 Ilustración esquemática de la reacción de descomposición del agua sobre un semiconductor .....	7
1.4 Ilustración de los límites termodinámicos para la división del agua en H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> .....	9
1.5 Diferentes tipos de heteroestructuras de materiales semiconductores.....	14
1.6 Celda unidad de los óxidos tipo espinela.....	16
1.7 Modelo de la estructura cúbica del BaTiO <sub>3</sub> .....	27
1.8 Posición teórica de las bandas de conducción y de valencia para los ferratos de níquel y cobre, así como los óxidos simples Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y ZnO .....	29
2.1 Esquema general de la metodología experimental.....	33
2.2 Diagrama general para la reacción de estado sólido empleada en la obtención de ferratos tipo espinela.....	35
2.3 Diagrama general por la ruta de precursor polimérico para la obtención de ferratos de cobre y níquel .....	37
2.4 Esquema general para el método hidrotermal seguido para la obtención de ferratos de cobre y níquel .....	38
2.5 Diagrama general del procedimiento empleado para la formación de heteroestructuras MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -BaTiO <sub>3</sub> .....	42
2.6 Fenómeno de difracción de Rayos X.....	43
2.7 Esquema de la celda electroquímica con arreglo de tres electrodos.....	48
2.8 Ilustración esquemática del sistema de evaluación para la reacción de división fotocatalítica del agua.....	50
3.1 Patrones de difracción del CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sintetizado por estado sólido, precursor polimérico e hidrotermal.....	52
3.2 Patrones de difracción del NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sintetizado por estado sólido, precursor polimérico e hidrotermal.....	53
3.3 Imágenes SEM para los polvos de CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sintetizados por: ES (estado sólido),	



PP (precursor polimérico) y HT (hidrotermal).....	55
<b>3.4</b> Imágenes SEM para los polvos de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sintetizados por: ES (estado sólido), PP (precursor polimérico) y HT (hidrotermal).....	56
<b>3.5</b> Espectros de reflectancia difusa de: a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	57
<b>3.6</b> Gráficas Tauc para los polvos de: a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	58
<b>3.7</b> Espectros de emisión de las muestras (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ excitadas a 254 nm.....	60
<b>3.8</b> Diagrama de bandas teórico, calculado para los compuestos $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ..	62
<b>3.9</b> Diagramas de Nyquist de muestras de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ en OCP vs Ag/AgCl.....	63
<b>3.10</b> Evolución en función del tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (Off) y bajo radiación (On) a) de luz ultravioleta y b) de luz visible.....	64
<b>3.11</b> Respuestas de fotocorriente para a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ambos evaluados bajo radiación UV (254 nm) y visible (20 W).....	66
<b>3.12</b> Efecto de las rutas de preparación sobre los fotocatalizadores de a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	67
<b>3.13</b> Tasa de producción promedio de hidrógeno de los catalizadores de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	68
<b>3.14</b> Mecanismo propuesto de la evolución de $\text{H}_2$ fotocatalítico sobre los polvos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sintetizados por tres diferentes métodos.....	69
<b>3.15</b> a) Evaluación del efecto del agente de sacrificio en la producción fotocatalítica de hidrógeno, b) tasa de producción de hidrógeno de los polvos en presencia de agente de sacrificio $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0.25 M – 0.35 $\text{Na}_2\text{S}$ .....	70
<b>3.16</b> Patron DRX para los polvos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ modificados con $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	72
<b>3.17</b> Patron DRX para los polvos de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ modificados con $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	72
<b>3.18</b> Imágenes MEB para los polvos puros de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como las heteroestructuras formadas de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	73
<b>3.19</b> Imágenes MEB para los polvos puros de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como las heteroestructuras formadas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	74
<b>3.20</b> Espectros de emisión de las heteroestructuras (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ excitadas a 254 nm.....	76

<b>3.21</b> Diagramas de Nyquist de las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	77
<b>3.22</b> Evolución en función del tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (OFF) y bajo radiación (ON) para las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	78
<b>3.23</b> Respuestas de fotocorriente para las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , evaluados bajo radiación UV (254 nm).....	79
<b>3.24</b> Evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la producción de $\text{H}_2$ .....	80
<b>3.25</b> Tasa de producción de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	80
<b>3.26</b> Patrón DRX para los polvos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ modificados con ZnO .....	82
<b>3.27</b> Patrón DRX para los polvos de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ modificados con ZnO .....	82
<b>3.28</b> Micrografías del de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y ZnO puros, así como sus heteroestructuras formadas.....	84
<b>3.29</b> Micrografías del de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ y ZnO puros, así como sus heteroestructuras formadas.....	84
<b>3.30</b> Espectro EDS de las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ 1% y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ 1%.....	85
<b>3.31</b> Mapeo de elementos EDS de la heteroestructura $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ 1%.....	86
<b>3.32</b> Mapeo de elementos EDS de la heteroestructura $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ 1%.....	86
<b>3.33</b> Espectros de absorción Uv-Vis de las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .....	87
<b>3.34</b> Espectros de emisión de las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .....	90
<b>3.35</b> Diagramas de Nyquist de a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ y ZnO simples, b) heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ y c) heteroestructuras $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .....	92
<b>3.36</b> Evolución en función del tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (Off) y bajo radiación UV (On), a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ y ZnO simples, b) heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ y c) heteroestructuras $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ en OCP frente a Ag / AgCl 3M.....	94
<b>3.37</b> Gráficas de respuesta a la fotocorriente para a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ y ZnO puros,	

b) heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ en OCP frente a $\text{Ag} / \text{AgCl}$ 3M, y evaluado bajo radiación de luz UV (254 nm).....	96
<b>3.38</b> Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando heteroestructuras tipo II a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .....	97
<b>3.39</b> Tasa de producción de hidrógeno de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .....	97
<b>3.40</b> Esquema del mecanismo propuesto para la producción fotocatalítica de hidrógeno en las heteroestructuras $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ).....	98
<b>3.41</b> Patron DRX de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	101
<b>3.42</b> Patron DRX de las heteroestructuras $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	102
<b>3.43</b> Imágenes MEB de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ en diferentes proporciones.....	103
<b>3.44</b> Imágenes MEB de las heteroestructuras $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ en diferentes proporciones.....	103
<b>3.45</b> Análisis EDS de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	104
<b>4.46</b> Mapeo de elementos EDS de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	105
<b>4.47</b> Mapeo de elementos EDS de las heteroestructuras $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	105
<b>3.48</b> Espectros de absorción Uv-Vis de las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	107
<b>3.49</b> Espectros de emisión de las heteroestructuras a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	108
<b>3.50</b> Tasa de producción de hidrógeno de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	109
<b>3.51</b> Tasa de producción de hidrógeno de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .....	110

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

CFC	Clorofluorocarbonos
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
eV	Electronvoltio
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
g	Gramos
°C	Grados Celsius
°K	Grados Kelvin
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
h	Hora(s)
kg	Kilogramos
kJ	Kilojulio
kPa	Kilopascal
kV	Kilovoltio
M	Molar
MJ	Megajoules
ml	Mililitros
mg	Miligramos
min	Minuto (s)
μA/cm <sup>2</sup>	Densidad de corriente
μmol	Micromol
μm	Micrómetro
μW	Microwatt
nm	Nanómetro
No <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
pH	Potencial de hidrógeno
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
TW	Terawatt
V	Voltio
W	Watt (s)

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Generalidades

El uso de la energía eléctrica se ha vuelto indispensable para el ser humano, de tal manera que actualmente en el mundo no existe actividad tecnológica industrial que no utilice la electricidad. Por ello es de vital importancia para el desarrollo global. Debido a esto, la tasa de consumo energético mundial alcanzó los 17 TW en 2013 y se espera que alcance el doble para el 2050, debido al incremento constante de la población [1].

Para satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad actual se recurre a la quema de combustibles fósiles no renovables, como el petróleo, el carbón y el gas natural, los cuales subministran el 86 % de la energía que consumimos, como se muestra en la figura 1.1, y posibilitan el ritmo de vida de nuestra civilización [2, 3].

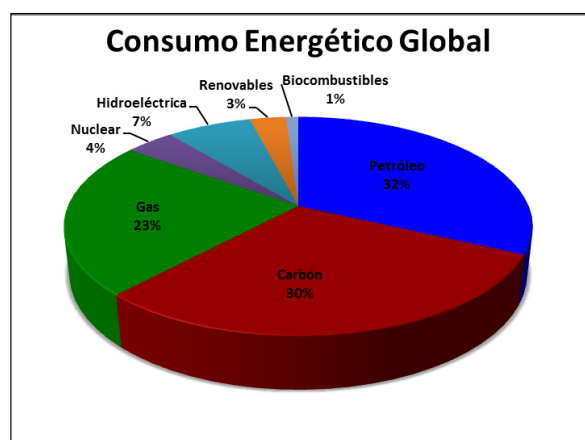


Figura 1.1 Consumo energético global 2015 [3].

El uso indiscriminado de estos recursos ha generado principalmente dos problemáticas: por un lado, los elevados impactos ambientales y sus efectos en el cambio

climático, debido a la emisión de gases de efecto invernadero como el CO, el CO<sub>2</sub>, el CH<sub>4</sub>, los SO<sub>x</sub>, los NO<sub>x</sub>, los CFC, etc., que al incrementar su concentración en la atmósfera aumenta la energía retenida en el planeta, aumentando, a su vez, la temperatura y generando el fenómeno denominado “calentamiento global”. Además de esto, también está la limitación y el futuro agotamiento de las reservas, ya que la producción mundial de petróleo convencional empezará a disminuir, mientras que la demanda mundial no deja de aumentar dando origen a una crisis energética mundial.

Estos graves problemas inducen un fuerte impulso para buscar fuentes de energía respetuosas con el medio ambiente. Existe una gran cantidad de alternativas de energías renovables capaces de reducir el uso de combustibles fósiles, entre las que se encuentran: la maremotriz, la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la solar y la bioenergía, las cuales aportan el 12.3 % de la producción total de energía a nivel mundial y se espera que aumente en más de un tercio para el 2022; sin embargo, aún es preciso superar la naturaleza difusa e intermitente de las energías renovables de manera eficiente, para poder competir efectivamente, en costos y eficiencias, con los combustibles fósiles [3, 4].

Dentro de estas energías, la solar destaca por ser actualmente una fuente inagotable, abundante y de gran disponibilidad. La radiación que el sol emite se puede emplear para producir calor, reacciones químicas, almacenamiento y generación de energía. La mayor contribución solar a nuestras necesidades energéticas es a través de tecnologías térmicas (utilizando la radiación solar para calentar un fluido, a través de

diversos colectores, y emplearlo en ciclo termodinámico convencional) y fotovoltaicas (transformación directa de la radiación solar en electricidad mediante celdas y paneles solares).

Sin embargo, la generación de electricidad no es la única vía de aprovechamiento de la energía solar; también es posible emplearla para la generación de combustibles y formar un sistema energético sostenible. Una alternativa con gran potencial es la producción de hidrógeno de base solar, el cual puede ser empleado como vector energético [5].

## **1.2 El hidrógeno como vector energético**

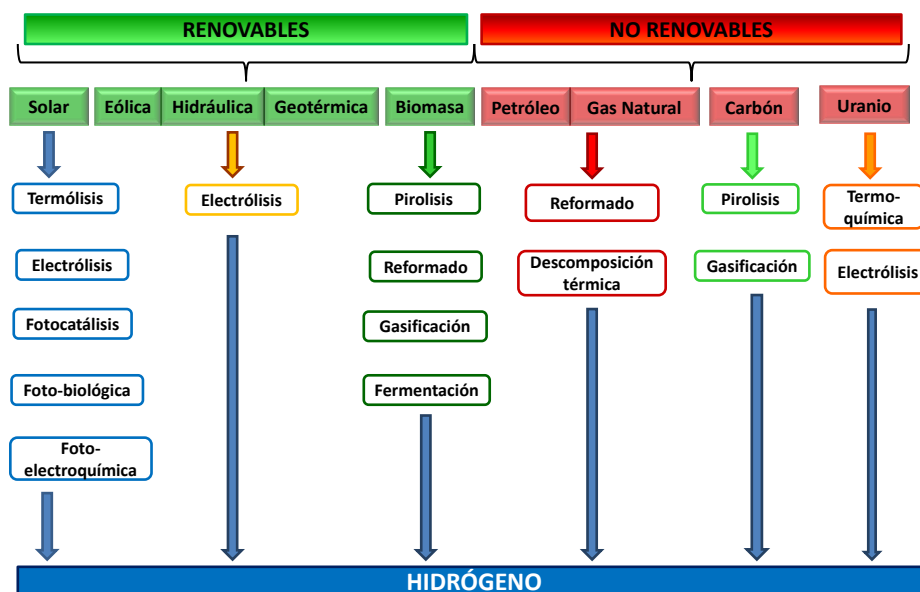
El hidrógeno no es una fuente de energía, sino un portador de la misma (un vector energético), como la electricidad o la gasolina. Actualmente hay una creciente conciencia de que el hidrógeno es uno de los combustibles alternos más prometedores para sustituir a los combustibles fósiles, ya que sus ventajas no residen únicamente en el hecho de ser una materia prima abundante; sino que, además, cuenta con características como:

- Bajas tasas de auto-descarga que le permiten ser almacenado durante amplios periodos de tiempo, a diferencia de otros combustibles.
- La energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en electricidad, sin necesidad de emplear un ciclo termodinámico intermedio, mediante pilas de combustible.

- Tiene la ventaja de que su combustión no involucra la liberación de gases de efecto invernadero, ya que el producto de su combustión es únicamente vapor de agua, por lo que su impacto ambiental es nulo.
- Tiene el mayor contenido de energía por unidad de masa que cualquier otro combustible. Por ejemplo, con base en su peso, el hidrógeno tiene cerca de tres veces más contenido energético que la gasolina (140 MJ/kg contra 48 MJ/kg).

Sin embargo, para su aplicación a gran escala es necesario resolver ciertos parámetros de almacenamiento y transporte, ya que a temperatura ambiente es un gas excesivamente voluminoso y para mantenerlo en estado líquido se necesitan recipientes criogénicos que lo mantengan por debajo de  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Y, a pesar de ser el elemento más abundante del universo, en nuestro planeta no se encuentra de forma aislada en la naturaleza, sino que existe formando parte de compuestos químicos como los hidrocarburos, el agua o la biomasa [6-8]. Por lo tanto, tiene que ser producido por diversas rutas sintéticas. Los métodos de generación de hidrógeno son muy variados; pues existen tanto tecnologías verdes (a partir de energías renovables) como convencionales (no renovables). Algunas de las más empleadas se muestran en la figura 1.2.





**Figura 1.2** Tecnologías para generación de hidrógeno.

El hidrógeno se produce actualmente de forma mayoritaria por tecnologías no renovables, a partir del reformado con vapor de gas natural, proceso que implica un gasto importante en el consumo de energía y en los costos de producción; además, tiene el inconveniente de emitir elevadas concentraciones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

Es por ello, que las investigaciones actuales se centran en producir hidrógeno con bajos requerimientos energéticos, basados en procesos de naturaleza renovable, mencionados en la figura 2. Dentro de estos métodos se encuentran los que emplean energía solar; actualmente los más empleados son: termólisis, foto-biológico y fotocatalítico. La termólisis es el proceso más simple; sin embargo, el requerimiento de grandes concentradores solares hace que sea un método muy costoso. Y aunque la separación fotobiológica del agua es el proceso más limpio, existen bajos rendimientos de

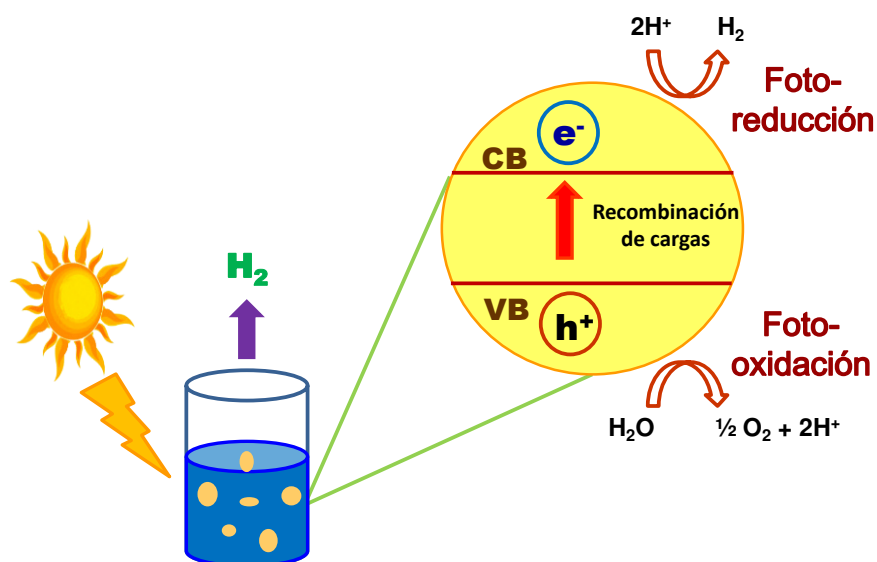
producción de hidrógeno, efectos tóxicos de las enzimas y limitación en la ampliación del proceso. En contraste, la separación fotocatalítica de agua tiene varias ventajas sobre el resto de las tecnologías; por ejemplo: bajo costo, eficiencias relativamente altas, capacidad de separar las corrientes de  $H_2$  y  $O_2$  y tamaño flexible del reactor. Lo que hace de la fotocatálisis heterogénea, una de las tecnologías más prometedoras para resolver los problemas ambientales y coadyuvar a la producción de energía, mediante la producción de combustibles alternos, o vectores energéticos, como el  $H_2$ , a partir de la oxidación de la molécula  $H_2O$  para generar  $O_2$  y  $H^+$  ( $H_2$ ) [7-9].

### 1.3 Producción de hidrógeno por descomposición fotocatalítica del agua

Este proceso comenzó a estudiarse desde 1972, cuando Honda y Fujishima descubrieron que era posible la generación de hidrógeno empleando un electrodo de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) [11].

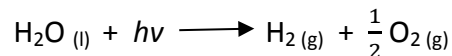
La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada que emplea materiales semiconductores como catalizadores, utilizando la luz ultravioleta (UV) y/o visible para promover las reacciones de oxidación y reducción [9,10]. La generación de  $H_2$  a partir de  $H_2O$  requiere al menos de dos pasos catalíticos críticos: la oxidación de dos moléculas de  $H_2O$  en  $O_2$  y  $H^+$  y la reducción de los protones a  $H_2$  molecular. Para llevar a cabo esta reacción, el potencial redox estimado es de 1.23 eV, por lo que esta reacción se puede llevar a cabo empleando semiconductores con energía de banda prohibida mayores que este valor.

La descomposición fotocatalítica del agua se basa en la absorción de fotones de luz (visible o UV) y se lleva a cabo de la siguiente manera: paso 1, cuando el fotón absorbido por el material semiconductor tiene una energía igual o excedente a la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), un electrón ( $e^-$ ) es foto-excitado y promovido para que migre desde la banda de valencia (BV) del material hasta a la banda de conducción (BC), dejando atrás una carga parcial positiva denominada hueco ( $h^+$ ), desencadenando la formación de pares hueco-electrón ( $h^+ - e^-$ ) responsables del fenómeno de fotocátalisis. Paso 2: enseguida se produce la separación de cargas y la migración de las mismas hacia la superficie del fotocatalizador, aunque esto sólo dura una fracción de segundo y el proceso de recombinación ocurre en paralelo y más rápido que los procesos de separación. Paso 3: las cargas que logran llegar a la superficie llevan a cabo las reacciones para la generación de hidrógeno y oxígeno, como se muestra en la figura 1.3.



**Figura 1.3** Ilustración esquemática de la reacción de descomposición del agua sobre un semiconductor.

La reacción global de la descomposición del agua se describe de la siguiente manera:



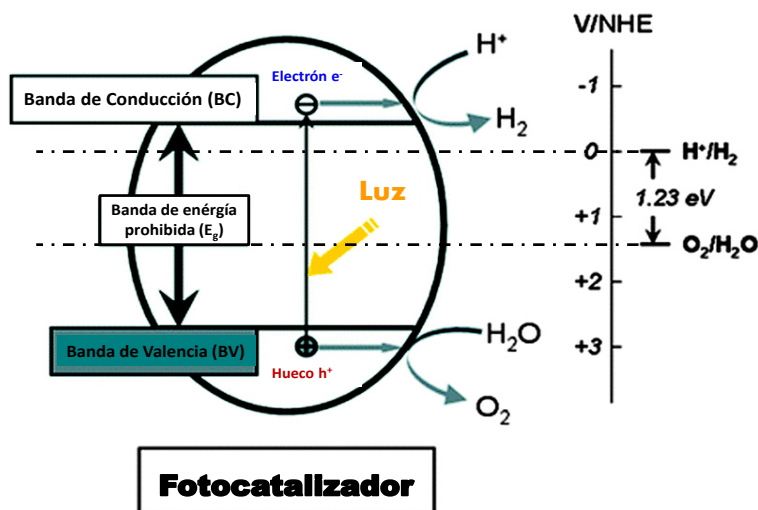
Esta reacción se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente. La energía necesaria es suministrada en su totalidad por los fotones incidentes provenientes de una fuente luminosa, como las lámparas ultravioleta o visible. No obstante, la reacción tiene una energía libre de Gibbs de 238 kJ/mol, indicativa de un proceso no espontáneo. Por lo tanto, para que la reacción sea factible se requiere de un fotocatalizador efectivo que permita inducir la reacción. Generalmente se emplean como fotocatalizadores materiales semiconductores que cumplen con ciertas características básicas para llevar a cabo eficientemente la división del agua; estas características se describen a detalle en la siguiente sección [12-13].

#### **1.4 Propiedades físico-químicas ideales de un fotocatalizador**

Investigaciones recientes indican que las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, texturales y eléctricas de los materiales semiconductores juegan un papel importante para mejorar las eficiencias fotocatalíticas en la producción de hidrógeno. Idealmente, un fotocatalizador para la producción de hidrógeno debe poseer las siguientes propiedades generales: fácil adquisición, bajo costo, síntesis simple, buena foto-actividad, baja o nula toxicidad, estabilidad a largo plazo contra la foto corrosión, distribución de tamaño de partícula uniforme. Además, la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor debe ser menor que 3.2 eV, para permitir la excitación con luz visible o cercana al UV. Los tiempos de vida de los portadores de carga deben ser suficientes para

permitir reacciones redox clave, porque las reacciones de transferencia de electrones ocurren en tiempos de microsegundos [14-15].

Otro punto importante que debe considerarse para los materiales semiconductores empleados como fotocatalizadores son los niveles de las bandas de conducción y de valencia. El mínimo de la banda de conducción del material debe ser más negativo que el potencial de reducción de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$  (0 V vs. NHE); mientras el máximo de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial de oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  / (1.23 V). Por lo que la energía mínima requerida termodinámicamente para llevar a cabo la reacción es 1.23 eV [7, 10]. Tal como se indica en la figura 1.4.



**Figura 1.4** Ilustración de los límites termodinámicos para la división del agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  [16].

Además de esto, otras propiedades deseables en un fotocatalizador son: una elevada área superficial, porque proporciona un mayor número de sitios activos; una alta cristalinidad, que es indicativa de un menor número de defectos y un tamaño de partícula

pequeño, para minimizar la distancia que las cargas fotogeneradas tienen que migrar para llegar a los sitios activos de reacción [12-14].

### 1.5 Materiales para la producción fotocatalítica de hidrógeno

Gran cantidad de semiconductores han sido empleados para la producción fotocatalítica de hidrógeno, destacando óxidos simples y binarios como:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1, 7, 15,17-20] y fotocatalizadores derivados. Así como las siguientes familias de compuestos: sulfuros metálicos ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ) vanadatos ( $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ), fosfatos ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}$ ), tantalatos ( $\text{MTaO}_3$ :  $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  y  $\text{K}$ ,  $\text{MTa}_2\text{O}_6$ :  $\text{M}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  y  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ), Niobatos ( $\text{MNbO}_3$   $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  y  $\text{K}$ ,  $\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$   $\text{M} = \text{Sr}$  y  $\text{Ca}$ ), titanatos ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{M}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$   $\text{M}=\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  y  $\text{Cs}$ ), calcogenuros ( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$ ), tungstatos ( $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_6$ ) y algunos molibdatos ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ) [20-25]. Además, en la última década se han estudiado diferentes ferratos con estructura tipo espinela, de fórmula general  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mg}$ , etc.), debido a sus múltiples ventajas como: buena estabilidad, fácil síntesis y bajos costos. Dentro de este grupo de materiales destacan el ferrato de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) y el ferrato de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), por sus propiedades interesantes para su aplicación en la generación fotocatalítica de hidrógeno, tales como: excelentes propiedades ferromagnéticas que facilitan su reciclabilidad, gran estabilidad química y estructural, diferentes estados de oxidación, posiciones adecuadas de bandas, así como mayor absorción en la región visible del espectro solar. Por tal motivo, para el desarrollo de este proyecto se estudiaron los ferratos de cobre y de níquel ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

### 1.6 Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica

Los principales obstáculos que limitan la aplicación práctica de la fotocatálisis son: baja absorción de la luz visible; dado que la mayoría de los semiconductores absorben por debajo de 400 nm, lo que representa menos del 5% del espectro de luz solar. Y baja eficiencia cuántica, debido a la alta velocidad de recombinación de cargas y altos costos de operación. Con el fin de resolver están limitantes del proceso, en las últimas décadas se han desarrollado diversas estrategias para mejorar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor, entre las que destacan:

- a) Uso de co-catalizadores: corresponde a la incorporación superficial de metales nobles, de transición o sus óxidos. Ambos actúan como sumideros o depósitos de electrones, separando eficazmente los electrones de los huecos foto-excitados en la banda de valencia del semiconductor (VB), generando sitios activos más eficientes para la reacción fotocatalítica. Los metales nobles presentan, además, particular absorción de luz visible por resonancia de plasmón superficial. Entre los más comúnmente usados se encuentran: Pt, Au, Ag, Pd, Rh, Co, Ni, Cu etc. [26-27].
- b) Adición de agentes de sacrificio: la adición de donantes de electrones (agentes de sacrificio o depuradores de huecos) permite reacciones irreversibles con los huecos de la banda de valencia foto-generados, mejorando la separación fotocatalítica de pares hueco-electrón, dando lugar a una mayor eficiencia cuántica. Sin embargo, debido a que los electrones se consumen durante la reacción fotocatalítica, la adición continua de estos agentes es necesaria para mantener la producción de hidrógeno. Diferentes compuestos han sido usados con este fin: compuestos

orgánicos (etanol, metanol, EDTA, ácido oxálico, ácido láctico, etc.) y iones inorgánicos ( $S^{2-}/SO_3^{2-}$ ,  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ,  $IO_3^-/I^-$ ) [7, 28, 29].

- c) Adición de sensibilizadores: el uso de sustancias coloridas permite extender la sensibilidad hacia la región visible del espectro, pues los colorantes excitados pueden inyectar electrones a la banda de conducción (CB) del semiconductor. Algunos colorantes tienen la capacidad de absorber luz visible y producir electrones incluso sin materiales semiconductores, como la safranina y el EDTA; sin embargo, sin un semiconductor que separe eficientemente las cargas, la tasa de producción de hidrógeno de los colorantes es muy baja [30,31].
- d) Dopado con aniones: es una estrategia muy reciente que se emplea para mejorar la producción de hidrógeno bajo luz visible, ya que implica una reducción de la energía de banda prohibida del semiconductor, debido a la mezcla de los estados  $p$  del dopante (N, C, F, P, S, etc.) con estados O  $2p$  en la banda de valencia del semiconductor. Esta modificación introduce estados de impureza local por encima de la banda de valencia del óxido semiconductor, permitiendo la absorción de la luz visible [7, 30, 31].
- e) Formación de heteroestructuras: es una de las estrategias más novedosas; consiste en el acoplamiento estratégico de semiconductores con diferente ancho de banda. Por lo general, un semiconductor de banda grande se acopla con uno de banda pequeña, con un nivel más negativo de la banda de conducción, permitiendo que los electrones puedan inyectarse de la banda de conducción del material de banda



pequeña hasta el semiconductor de banda ancha, consiguiendo una adecuada separación de los electrones [10, 32].

### 1.7 Formación de heteroestructuras

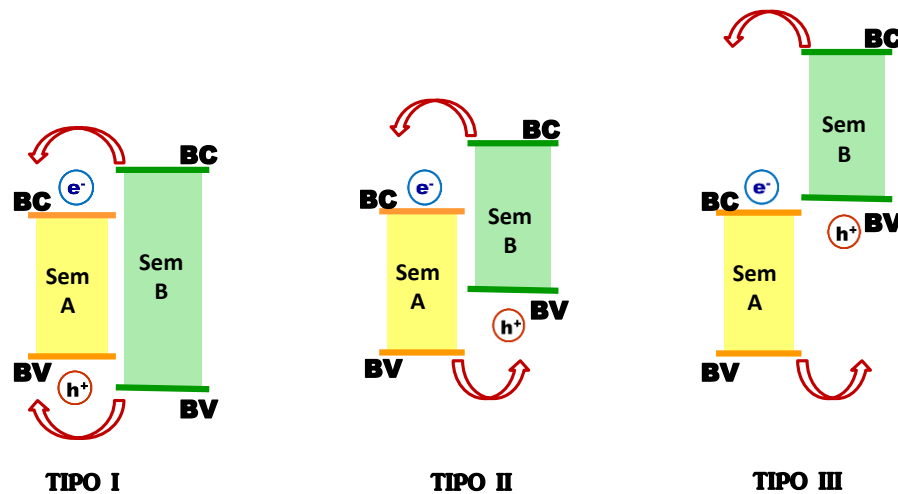
Durante el proceso fotocatalítico, la recombinación del par hueco-electrón es uno de los pasos que reduce drásticamente la eficiencia de la reacción. La formación de heteroestructuras es un camino efectivo para lograr la separación eficiente de las cargas fotogeneradas, evitar su recombinación y promover su uso eficiente en las reacciones de oxidación y reducción en la superficie del material [1]. Es por ello que, de forma general, se busca combinar un semiconductor que aproveche la luz ultravioleta con otro que sea activo a la luz visible y/o infrarroja.

El acoplamiento exitoso de dos materiales semiconductores para la producción fotocatalítica de hidrógeno puede lograrse si se cumplen las siguientes condiciones: a) los semiconductores deben estar libres de foto-corrosión, b) el semiconductor de banda pequeña debe ser excitado por luz visible, c) la banda de conducción (CB) del semiconductor de  $E_g$  pequeño debe ser más negativo que la del semiconductor de banda grande, d) la banda de conducción del semiconductor con  $E_g$  mayor debe ser más negativo que  $E_{H_2/H_2O}$ , por último e) la inyección de electrones debe ser rápida y eficiente [1,10].

En una heteroestructura, los electrones migran desde el semiconductor con una banda de conducción más negativa hacia el semiconductor de banda de conducción

menos negativa, mientras que los huecos migran en sentido inverso; es decir, desde el semiconductor con un valor de banda de valencia más positivo hacia el semiconductor con la banda de valencia menos positiva.

Dependiendo de la energía de banda prohibida y de la afinidad electrónica de los semiconductores, las heteroestructuras pueden dividirse en tres casos diferentes, como se indica en la figura 1.5.



**Figura 1.5** Diferentes tipos de heteroestructuras de materiales semiconductores.

En una heteroestructura tipo I, la banda de valencia (BV) del material B es menor que el del material A. Por lo que, tanto los electrones ( $e^-$ ) como los huecos ( $h^+$ ) se transferirán y se acumularán en el componente A. En una unión de tipo II, la transferencia de electrones ( $e^-$ ) se da del material B al A, debido a la posición de banda de conducción (BC) más negativa de B. Y los huecos ( $h^+$ ), pueden viajar en la dirección opuesta, a la banda de valencia (BV) más positiva de A a B, lo que lleva a una separación eficiente de cargas. Finalmente, el tipo III es idéntico al tipo II, excepto por una diferencia más

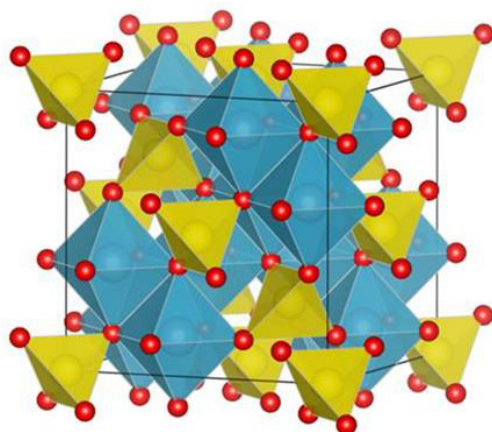
pronunciada en las posiciones de las bandas, requiriendo una mayor energía para propiciar la transferencia de las cargas [10, 32]. Por lo que las heteroestructuras de tipo II ofrecen una separación eficiente de cargas y un mejor aprovechamiento de la energía solar, que se traduce en mayores eficiencias fotocatalíticas [7,10].

Existen dos condiciones para formar heteroestructuras de tipo II: un material que tenga una buena absorción de luz visible y que la alineación de bandas sea la mostrada en la figura 1.5. De tal manera, que los electrones generados migran de la banda de conducción del material más negativo al menos negativo, donde se lleva a cabo la reducción. Mientras tanto, los huecos generados tienen una dirección de transferencia opuesta: migran de la banda de valencia del material más positivo al menos positivo, donde se efectúa la oxidación [1].

### **1.8 Compuestos con estructura tipo espinela**

Las espinelas forman un grupo amplio de óxidos complejos inorgánicos de formula general  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente. El óxido  $MgAl_2O_4$ , la espinela, da nombre a esta familia de compuestos. La estructura cristalina de la espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915. Esta estructura se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos. En cada celda unidad hay el mismo número de sitios octaédricos como de iones oxígeno; es decir, 32 y dos veces la cantidad de sitios tetraédricos, es decir 64. Sin embargo, no todo allí puede ser ocupado, pues los

cationes A ocupan  $\frac{1}{8}$  de las posiciones tetraédricas y los iones B  $\frac{1}{2}$  de las posiciones octaédricas, casi perfecto con la fórmula  $A_8B_{16}O_{32}$  como se indica en la figura 1.6 [33-35].



**Figura 1.6** Celda unidad de los óxidos tipo espinela.

Los dos factores que determinan la posibilidad de combinación entre átomos para formar una estructura tipo espinela son: la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes. Dependiendo de la distribución catiónica sobre los diferentes sitios cristalográficos, los compuestos espinela pueden clasificarse generalmente en tres categorías:

- 1) Espinela normal. Es aquella en la que todos los cationes A están ocupando posiciones tetraédricas y los B posiciones octaédricas, es decir:  $(A)_t[B_2]_oO_4$ . Forman parte de esta categoría:  $MgAl_2O_4$ ,  $MgTi_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $CuMn_2O_4$ ,  $CdMn_2O_4$ , etc.
- 2) Espinela inversa. En esta estructura se encuentra la mitad de los cationes B ocupando posiciones tetraédricas y la otra mitad en posiciones octaédricas, y los cationes A únicamente en posiciones octaédricas, esto es:  $(B)_t[AB]_oO_4$ . Dentro de esta categoría se

encuentran:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiZn}_2\text{O}_4$ , etc.

- 3) Espinelas mixtas. Los tipos de espinela normal e inversa son los casos extremos, pero generalmente se observan grados intermedios con diferentes parámetros de inversión ( $i$ ), que hace referencia al grado de ocupación de los iones mayoritarios en posiciones tetraédricas, de la siguiente forma:  $[\text{A}_{1-x} \text{B}_x]_t [\text{A}_x \text{B}_{1-x} \text{B}]_o \text{O}_4$ . Para una espinela normal  $i=0$  y para una espinela inversa  $i=1$ . Son pocas espinelas naturales dentro de este grupo, entre ellas:  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , el resto son sintetizadas:  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , etc.

De acuerdo con lo anterior, los ferratos de cobre y de níquel presentan una estructura tipo espinela inversa de fórmula general  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{Cu}, \text{Ni}$ ). Estas ferritas han llamado recientemente la atención en la producción de hidrógeno, a partir de la conversión del agua por sus interesantes propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas, además de alta resistencia a la corrosión, resistencia térmica, bajos costos de obtención y sencillos métodos de síntesis, que los hacen adecuados para diversas aplicaciones tecnológicas [33-35].

### **1.9 Análisis crítico de la bibliografía de formación de heteroestructuras basadas en ferratos $MFe_2O_4$ ( $M=Co, Zn, Cu, Ca, Ni, Mg$ ) con estructura tipo espinela para su aplicación fotocatalítica en la producción de hidrógeno.**

Los ferratos son materiales importantes, intensamente estudiados y desarrollados para diferentes aplicaciones tecnológicas como sensores, dispositivos electrónicos, almacenamiento de información, fluidos magnéticos, pigmentación, baterías de iones de litio, celdas electroquímicas y catalizadores, entre otros [36-42]. Las propiedades físico-químicas de las ferritas están fuertemente influenciadas por su composición química, la distribución de los cationes entre los sitios de la estructura, y el método de síntesis.

El método de preparación determina la estructura cristalina, el área superficial y demás propiedades del material. De acuerdo con su aplicación final, estos ferratos han sido preparados por diferentes métodos de síntesis, entre los que destacan: estado sólido, co-precipitación, co-precipitación asistida con microondas, sol-gel, hidrotermal, hidrotermal asistido por ultrasonido y síntesis de combustión [41- 47].

En el área de fotocatálisis, los ferratos han sido ampliamente estudiados para la degradación de compuestos orgánicos como azul de metileno, rodamina B, naranja II, nitrofenol, y recientemente en la degradación de algunos antibióticos como la tetraciclina (TC), exhibiendo actividad adecuada bajo luz visible [48- 54]. Sin embargo, reportes sobre producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de estas espinelas, son escasos en la bibliografía científica, hasta ahora.

### 1.9.1 Ferrato de Cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

Este material ha sido reportado en diversas ocasiones para producción fotocatalítica de hidrógeno. En forma de polvos se han comparado distintos métodos de síntesis como co-precipitación, molienda mecánica, solvothermal, etc. con eficiencias de 2540, 3490 y 900  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Este material se ha empleado eficientemente como electrolizador para la producción electroquímica de hidrógeno, con un rendimiento de 47.9  $\text{mAcm}^{-2}$ . También en forma de películas delgadas se depositó el material por pulverización electrostática, logrando una producción de 400 ml/h. Además, ha sido acoplado eficientemente con compuestos como el ZnS, CdS,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{C}_3\text{N}_4$ , logrando la actividad mayor con ZnS de 1650  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  [55-58].

### 1.9.2 Ferrato de magnesio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )

Esta ferrita se encontró activa para la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo radiación visible en la última década, sintetizada por el método de co-precipitación se obtuvo una eficiencia cuántica de  $0.5 \times 10^{-2}$  en presencia de sulfato de sodio como agente sacrificial. Posterior a ese trabajo, Guzmán V. et al. prepararon este ferrato por método hidrotermal, con un  $E_g$  de 2.07 eV. Evaluaron su actividad en la producción fotocatalítica de hidrógeno, logrando una máxima producción de  $\text{H}_2$  de 650  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  en 8 h, 40 veces superior al  $\text{TiO}_2$ , el cual fue sintetizado por método sol-gel para su comparación (15  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

La espinela ortorrómbica de magnesio y la heterounión de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  fueron sintetizados por Kim y colaboradores, empleando un método de complejo polimérico con

calcinación subsecuente. Los compuestos puros mostraron baja actividad fotocatalítica, mientras que la heterounión de ambas ferritas con co-catalizadores de Pt y  $\text{RuO}_2$  se encontró que era muy activa para la producción de hidrógeno (rendimiento cuántico =  $1.01 \times 10^{-1}$ ). La ferrita de magnesio cúbica sintetizada por sol-gel ha sido empleada para modificar el g- $\text{C}_3\text{N}_4$  en conjunto con el Pt, con una tasa de producción de  $300 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; sin embargo, la actividad de la heteroestructura sin Pt es pobre, debido a la inadecuada alineación de sus bandas [59-62].

### 1.9.3 Ferrato de Zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )

P.H. Borse y colaboradores informaron de la evolución exitosa de hidrógeno foto-electroquímico en la superficie de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , sintetizado por un método de complejo polimérico, usando una mezcla de agua-metanol y Pt como co-catalizador, el cual mostró una mayor generación de fotocorriente ( $1.65 \text{ Acm}^{-2}$ ) que el  $\text{TiO}_2$ . Posteriormente, usando procesos hidrotérmicos se lograron formar nanovarillas porosas en forma de flor, de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , el polvo obtenido, con  $E_g$  de 1.94 eV, se utilizó como fotocatalizador para la producción de  $\text{H}_2$ , empleando de  $\text{CH}_3\text{OH}$  como agente de sacrificio, con una producción máxima de  $237.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , destacando la ausencia de un metal noble como catalizador. En años recientes, Rekha Dom y colaboradores realizaron un estudio integral en el que sintetizaron por cuatro métodos distintos la espinela de zinc: estado sólido, complejo polimérico, síntesis por microondas y combustión auto-apagante. Se analizan en detalle las propiedades de los materiales obtenidos por cada método, así como su actividad catalítica, la cual fue mayor en la ferrita obtenida por síntesis por microondas (220



$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) atribuido a su elevada cristalinidad, propiedades ópticas mejoradas y potencial de banda de conducción más negativo que el resto de los compuestos. Además, esta ferrita ha sido acoplada exitosamente con ZnO y CdS, obteniendo la mejor tasa de producción en combinación con el óxido de zinc,  $2\,150\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  [35, 63-66].

#### 1.9.4 Ferrato de calcio ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ )

Este material ha sido sintetizado por el convencional estado sólido y depositado sobre diversos sustratos para ser empleado como fotoelectrodo por su alta estabilidad en soluciones acuosas, para la producción foto-electroquímica de hidrógeno. En diferentes trabajos se ha empleado como semiconductor tipo *p* para formar heterouniones *p-n* con óxidos como:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , TaON,  $\text{BiVO}_4$ , etc., donde un aumento significativo de la densidad de fotocorriente se obtuvo con la heteroestructura  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TaON}$  ( $1260\,\mu\text{Acm}^{-2}$ ), ya que la formación de la heterounión redujo la resistencia del transporte de los portadores de carga y mejoró la separación del par hueco-electrón. En años recientes se reportó la actividad para la producción de hidrógeno fotocatalítico de la ferrita de cobre en unión con el  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  se preparó por método de complejo polimérico y se dispersó sobre  $\text{TiO}_2$  por reacción de estado sólido. La actividad fue evaluada en una mezcla de etanol-agua, reportando inactividad para la ferrita pura,  $200\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  para el dióxido de titanio y  $2100\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  para la heterounión  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , debido a una expansión de la absorción de la unión hacia la región visible de luz, así como una adecuada separación de las cargas fotogeneradas [67-70].

### 1.9.5 Ferrato de Cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )

En los primeros estudios reportados de este ferrato, se realizó una comparación entre diferentes espinelas de cobre:  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ). Los materiales fueron sintetizados por estado sólido, caracterizados y probados como fotocatalizadores en la conversión del agua para la producción de hidrógeno. El  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  obtuvo un rendimiento cuántico de 0.1 % superior al resto de las espinelas debido al favorecedor potencial de banda plana, por lo que se sugirió como un material prometedor para ser empleado como fotocátodo para la producción de hidrógeno. En estudios posteriores, el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  fue preparado por tres diferentes métodos de síntesis: estado sólido, co-precipitación y sol gel, donde se estableció una comparación entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales y su influencia en la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$ . La mejor actividad se obtuvo con el ferrato de cobre obtenido por el método de sol-gel ( $1.72 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), atribuido a un menor tamaño de partícula y mayor uniformidad en la distribución de las mismas.

En la bibliografía científica existen reportes de una heteroestructura  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  empleada para la conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en metanol, así como la heterounión  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  depositada sobre diferentes sustratos y evaluada para la producción foto-electroquímica de hidrógeno. Otra heteroestructura recientemente reportada es  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Pt}$ , en la que el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  obtenido por método de sol-gel se dispersó sobre una matriz de nitruro de carbono, empleando, además, platino como co-catalizador. Se resalta la inactividad del ferrato de cobre puro y se mejora hasta 3 veces la actividad

fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con la formación de la heteroestructura, con una producción máxima de 76  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , atribuido a la absorbancia de luz visible mejorada, área superficial ampliada y separación y transferencia promovidas de los portadores de carga [71- 77]. Los resultados de la ferrita de cobre empleada para producción fotocatalítica de hidrógeno se resumen en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Resumen de las condiciones para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> empleando ferrato de cobre como fotocatalizador, reportado en bibliografía.

Fotocatalizador	Método de Síntesis	Temperatura de calcinación (°C)	Producción de H <sub>2</sub>	Fuente de radiación	Agente de sacrificio	Referencia
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Estado sólido	1000	1.2 ml·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	3 lámparas de Tungsteno 200 W	Sulfito	71
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Estado sólido	1000	680 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Lámpara de Xenón de 250 W	Ácido oxálico 0.05 M	72
	Sol-gel	850	1720 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$			
	Co-precipitación	850	800 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$			
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Sol-gel	900	900 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	3 lámparas de Tungsteno 200 W	Tiosulfato	75
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Pt	Sol-gel Calcinación Foto-deposición	550	76 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Lámpara de Xenón de 300 W	Trietanolamina 10%	76

#### 1.9.6 Ferrato de Níquel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Su uso como semiconductor en reacciones fotocatalíticas para la producción de hidrógeno es muy reciente. En 2012 se sintetizó por método hidrotermal, analizando el efecto de diferentes temperaturas (300, 500 y 700°C) en el tratamiento térmico posterior. Se determinó que la temperatura de calcinación afecta directamente la producción de H<sub>2</sub>, ya que conduce a un incremento de la cristalinidad y del tamaño de grano, pero una disminución del área superficial. Por lo que la muestra que presentó mejor desempeño fotocatalítico fue la que recibió el tratamiento térmico a 500°C con una tasa de

producción de  $15.45 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , atribuido a la mayor cristalinidad, sin comprometer el área superficial. Como trabajo posterior se sintetizó el ferrato de níquel por método sol-gel, empleándose como fotocatalizador para la producción fotocatalítica de hidrógeno. En este trabajo se estudiaron tres parámetros básicos: la cantidad óptima del fotocatalizador (300 mg), el pH de la solución (favorable en rangos de 6.5 -7.5, es decir pH neutro, ya que los medios ácido y básicos favorecen otro tipo de reacciones) y la concentración de agente de sacrificio  $\text{S}_2\text{O}_3$  ( $0.16 \mu\text{mol}^{-1}$ ). Bajo esas condiciones ideales se obtuvo una tasa de producción de  $\text{H}_2$  de  $0.68 \times 10^{-3} \text{ ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  con una eficiencia cuántica de 0.53%.

La formación de heteroestructuras empleando el ferrato de níquel en procesos catalíticos es muy reciente. Por ejemplo, en 2015 se reportó la formación de la heterounión  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  empleada eficientemente en la degradación de naranja de metilo. Para la producción fotocatalítica de hidrógeno se ha estudiado la formación de esta misma heteroestructura:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , en la que el ferrato se obtuvo por método de sol-gel y se adicionó el  $\text{TiO}_2$  por precipitación, dando lugar a la formación de un compuesto núcleo coraza, empleado de manera efectiva en la producción de hidrógeno, logrando eficiencias 10 veces superiores a los compuestos puros, debido a la reducción de la recombinación de cargas. Del mismo modo, se encuentran reportes de la heteroestructura  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}$ , con la que se obtienen eficiencias catalíticas 30 veces superiores a los compuestos puros. En este reporte no existe un incremento considerable en el área superficial, por lo que las altas eficiencias son atribuidas a la alta absorbancia en el espectro visible, mejor separación de cargas por la configuración de

bandas de los compuestos y mayor generación de portadores de cargas, debido al fuerte efecto plasmónico del Au [78-82]. Los resultados de la ferrita de níquel empleada para producción fotocatalítica de hidrógeno se resumen en la tabla 2.

**Tabla 1.0.2** Resumen de las condiciones para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> empleando ferrato de níquel como fotocatalizador, reportado en bibliografía científica.

Fotocatalizador	Método de Síntesis	Temperatura de calcinación	Producción de H <sub>2</sub>	Fuente de radiación	Agente de sacrificio	Referencia
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hidrotermal	500 °C	15.5 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	Lámpara de Xenón de 250 W	Metanol	78
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	850 °C	40.8 ml·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	Lámpara de Halógeno de 500 W	Sulfito	79
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Sol-gel / precipitación	500 °C	18.5 ml	UV 365 nm	Agua/Metanol (1:1)	81
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Au	Sol-gel Calcinación Foto-deposición	400 °C	1607 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	Lámpara de Xenón de 300W	Trietanolamina 10%	82

### 1.9.7 Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc tiene propiedades fisicoquímicas excepcionales que lo hacen interesante en la división fotocatalítica del agua: como su bajo costo, su eficiente síntesis, su fácil manejo, su alta movilidad electrónica, sus morfologías flexibles, además de que los niveles de energía para las bandas de conducción y de valencia y la afinidad electrónica del ZnO son similares al TiO<sub>2</sub>, lo que lo hace un buen candidato como semiconductor en fotocatálisis. La eficiencia para la producción de hidrógeno de este óxido ha sido estudiada en diversos trabajos, formando heteroestructuras con el propio TiO<sub>2</sub> y Pt. En presencia de una mezcla metanol-agua, se obtuvo una tasa de producción de 2150 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 30 veces superior a la del TiO<sub>2</sub> puro. Además, se ha acoplado de manera exitosa con

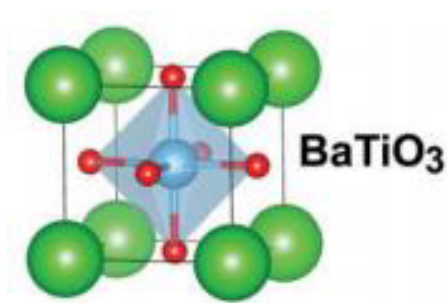
diversos compuestos como el ZnS, CdS, BiVO<sub>4</sub>, GaN, Co, Cu<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N, S, C, B, grafeno, para extender su espectro de absorción a la región visible. Las mejores eficiencias fueron con ZnS (1200  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), Cu<sub>2</sub>O (1932  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) y B (1730  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), en presencia de diversos agentes de sacrificio [1,10, 83-85].

#### 1.9.8 Óxido de Hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Al contar con un ancho de energía de banda prohibida de 2.1 eV, la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tiene muchas ventajas potenciales para la división del agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>; es decir, su absorción en la región visible, su bajo costo, su abundancia, su no toxicidad y su buena estabilidad. Sin embargo, adolece de alta recombinación, baja conductividad y mala cinética para la oxidación de agua. En un intento para superar estas desventajas, el óxido de hierro se ha estudiado principalmente en la formación de heteroestructuras, ya sea empleado como electrodo para producción electroquímica de H<sub>2</sub>, con materiales como: TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, NiO, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiSi<sub>2</sub>, Co, grafeno, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; donde se lograron densidades de corriente favorables de 2.26 con CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2.7 con TiSi<sub>2</sub> y 3.3 mAcm<sup>-2</sup> con MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para la evolución fotocatalítica de hidrógeno se ha investigado en acoplamiento con TiO<sub>2</sub> (30  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), en soluciones sólidas de Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (21.7  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), CdS-ZnS (1600  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3x10<sup>4</sup>  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), mostrándose como un fotocatalizador prometedor [1, 74, 86-88].

### 1.9.9 Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ )

Éste es uno de los materiales cerámicos más ampliamente estudiados. Pertenecen a los óxidos ternarios de fórmula general  $\text{ABO}_3$ , con estructura perovskita, donde “A” representa al ion divalente de bario ( $\text{Ba}^{2+}$ ) y “B” al ion tetravalente de titanio ( $\text{Ti}^{4+}$ ), como se indica en la figura 1.7. Debido a sus excelentes propiedades ferroeléctricas que resaltan su estabilidad química y mecánica, es utilizado en diferentes aplicaciones técnicas, principalmente en la fabricación de dispositivos piezoeléctricos, electrópticos, condensadores de cerámicas y resistencias. Como catalizador se ha estudiado soportado por Ni, modificado con Fe, Pd o Cr, dopados con Rh o Ag y en la formación de heteroestructuras como:  $\text{ZnO}/\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ , en aplicaciones de reformado con  $\text{CO}_2$ , degradación de contaminantes orgánicos (Rodamina B, naranja de metilo, azul de metileno, violeta cristalino, etc.), electrólisis del agua como electrodo y para evolución fotocatalítica de hidrógeno [89-91].



**Figura 1.7** Modelo de la estructura cúbica del  $\text{BaTiO}_3$ .

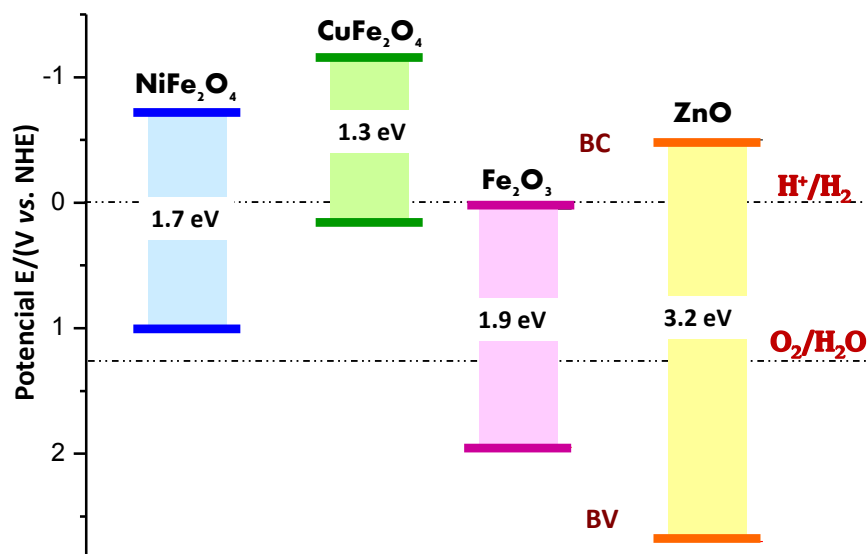
### 1.10 Aportación científica del proyecto

En el presente proyecto de investigación se propone el diseño y la construcción de heteroestructuras novedosas basadas en ferratos de tipo espinela. Los materiales se

seleccionan a partir de los criterios de alineamiento de bandas, así como del nivel de absorción de los mismos. Esto con el objetivo de optimizar el aprovechamiento de la luz solar, combinando un material que absorbe en la región visible, con otro que absorbe en la región ultravioleta del espectro. La alineación apropiada de sus bandas de conducción y de valencia favorecerá la separación y la transferencia de cargas en la interface de la heteroestructura, lo cual promoverá un uso eficiente de las cargas fotogeneradas y un retraso en la recombinación de las mismas, favoreciendo la obtención de eficiencias fotocatalíticas superiores.

Las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de los materiales semiconductores serán modificadas mediante el uso de diferentes métodos de síntesis. Para esto, se sintetizarán los materiales mediante el tradicional método de estado sólido y posteriormente, empleando métodos de química suave, tales como: precursor polimérico e hidrotermal. Adicionalmente, se estudian heteroestructuras formadas con los materiales de estructura tipo espinela ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) con otros óxidos simples como el  $\text{ZnO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , además del óxido mixto  $\text{BaTiO}_3$  que, de acuerdo con la alineación de sus bandas de conducción y de valencia, cumplen los requerimientos para formar heteroestructuras del tipo II, las cuales favorecen la separación, transferencia y aprovechamiento de cargas, tal como se ilustra en la figura 1.8.





**Figura 1.8** Posición teórica de bandas de conducción y de valencia para los ferratos de níquel y cobre, así como los óxidos simples Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO.

### 1.11 Justificación

Con base en la revisión bibliográfica realizada, se establece que:

- La formación de heteroestructuras del tipo II ofrece múltiples ventajas para la obtención de rendimientos mayores en procesos fotoinducidos, tales como: separación eficiente de las cargas fotogeneradas y reducción de la recombinación, además de mejorar el aprovechamiento de la luz combinando dos materiales con diferentes niveles de absorción.
- Estudios recientes han demostrado que los materiales con estructura tipo espinela presentan propiedades atractivas para su aplicación en procesos fotoinducidos. Entre ellos, destacan las familias de las ferritas, las cuales están constituidas por elementos abundantes y de bajo costo. Adicionalmente, las ferritas presentan propiedades de absorción en el intervalo visible del espectro solar.

- En vista de esto, en el presente proyecto se plantea la construcción de heteroestructuras novedosas basadas en ferratos de estructura tipo espinela combinados con óxidos simples y binarios.

### **1.12 Hipótesis**

La modificación controlada de las propiedades de los ferratos  $MFe_2O_4$  ( $M = Cu, Ni$ ), a través del empleo de diferentes métodos de síntesis, así como su acoplamiento con óxidos simples y complejos para la formación de heteroestructuras tipo II, mejorará los procesos de absorción de la luz, así como la transferencia de cargas fotogeneradas en los materiales, para obtener eficiencias catalíticas superiores.

### **1.13 Objetivo General**

Desarrollar heteroestructuras novedosas basadas en ferratos ( $Ni, Cu$ ), combinados con óxidos simples ( $Fe_2O_3, ZnO$ ) y óxidos binarios ( $BaTiO_3$ ), para mejorar los procesos de absorción de la luz, la separación, transferencia y el aprovechamiento de las cargas fotogeneradas, a través del control de las propiedades fisicoquímicas de los materiales, para promover eficiencias de conversión superiores, en procesos fotocatalíticos para la producción de hidrógeno.

### 1.14 Objetivos Específicos

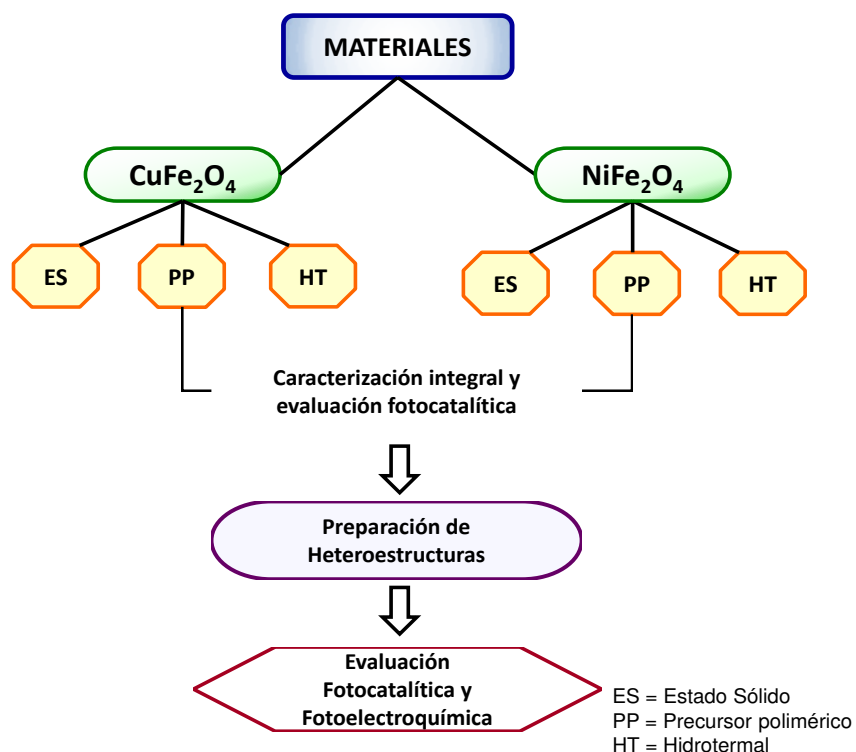
- Preparar óxidos metálicos complejos del tipo espinela,  $AB_2O_4$  ( $A = Cu, Ni$ ;  $B = Fe$ ) mediante las rutas de estado sólido y métodos de química suave (precursor polimérico e hidrotermal).
- Caracterizar de manera estructural, óptica, morfológica, textural y eléctrica los fotocatalizadores mediante: difracción de rayos X en polvos (DRX), espectroscopia de ultravioleta visible por reflectancia difusa (UV-Vis), microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis de fisisorción (BET) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).
- Caracterizar, mediante técnicas electroquímicas los materiales, para determinar las propiedades semiconductoras y eléctricas de los mismos, tales como: alineación de bandas de conducción y de valencia, potencial de banda plana, nivel de Fermi, así como los procesos de oxidación-reducción en la interfase del semiconductor.
- Estudiar los procesos de transferencia de cargas en los materiales mediante espectroscopia de fluorescencia, para determinar su velocidad de recombinación.
- Evaluar los materiales preparados como fotocatalizadores en sistemas fotocatalíticos, para la producción de combustibles renovables ( $H_2$ ).
- Evaluar la estabilidad y la reciclabilidad de los fotocatalizadores, mediante ciclos sucesivos de reacción.
- Desarrollar y caracterizar heteroestructuras de tipo II con los óxidos simples ( $ZnO$  y  $Fe_2O_3$ ) y mixtos ( $BaTiO_3$ ), a través de diferentes métodos.
- Evaluar el efecto del método de preparación de las heteroestructuras sobre sus propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y catalíticas.

- Correlacionar las propiedades obtenidas de los materiales y su desempeño en los procesos fotoinducidos.
- Proponer un modelo de transferencia de carga en la interfase de las heteroestructuras preparadas.

## CAPÍTULO II

### 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Este capítulo está dedicado a describir de manera detallada las condiciones del trabajo experimental empleadas para la síntesis de los materiales estudiados, las técnicas para la formación de heteroestructuras tipo II, las técnicas de caracterización para el estudio integral de las propiedades de los materiales, así como las condiciones para la producción fotocatalítica de hidrógeno, a partir de la separación de la molécula del agua, mediante el uso de los materiales semiconductores preparados. En la figura 2.1 se muestra un diagrama general del procedimiento experimental realizado en el presente trabajo.



**Figura 2.1** Esquema general del método experimental.

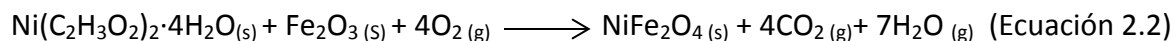
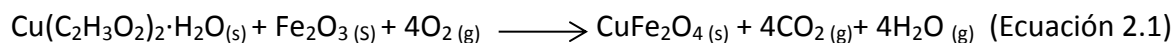
## 2.1 Síntesis de materiales

Con el fin de estudiar la influencia de los métodos de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales, así como su efecto en la actividad fotocatalítica, los materiales estudiados fueron preparados por tres métodos distintos: el tradicional estado sólido y dos métodos de química suave: precursor polimérico y síntesis hidrotermal, los que se describen enseguida:

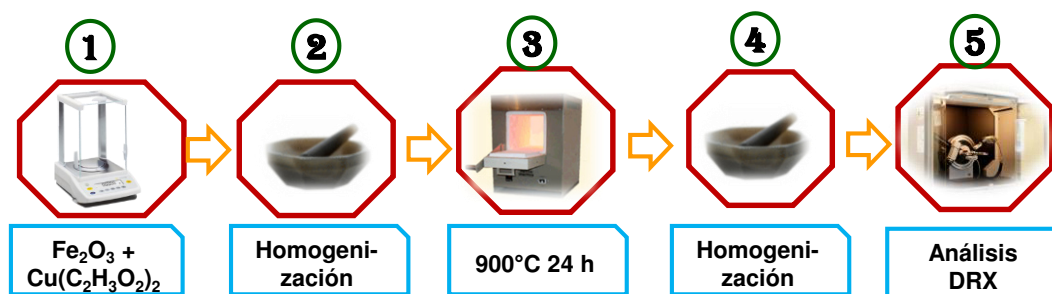
### 2.1.1 Síntesis de $MFe_2O_4$ ( $M = Cu, Ni$ ) por reacción en estado sólido

La reacción en estado sólido, o método cerámico, es una de las reacciones de síntesis más utilizadas. Se caracteriza por no emplear disolventes y requerir altas temperaturas para la formación de las fases. Es la técnica más importante para la preparación de sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante la reacción directa de una mezcla de materiales precursores sólidos [92].

Para la síntesis de los materiales se emplearon como precursores: acetato de cobre  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  (98.1% Fermont), acetato de níquel  $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$  (99.9% Fermont) respectivamente y óxido de hierro  $Fe_2O_3$  (99.99% Sigma Aldrich). Primero se dio un tratamiento de secado a los precursores, a 80 °C durante 2 horas, para eliminar la humedad superficial. Enseguida se calcularon las cantidades estequiométricas con base en las reacciones 2.1 y 2.2. Se pesó cada reactivo y se mezclaron en un mortero de ágata, agregando un poco de acetona como lubricante, para obtener una mezcla uniforme, hasta su evaporación por completo.



La mezcla se colocó en un crisol de platino y se introdujo en un horno eléctrico, donde se trató térmicamente en una atmósfera de aire. Se realizaron incrementos de 100 °C a partir 600 °C, hasta la temperatura de equilibrio termodinámico del material, a 900 °C durante 24 horas, con una rampa de calentamiento de 3 °C min<sup>-1</sup>, comparándolas con el diagrama de fases reportado en la bibliografía. En la tabla 2.1 se resumen las condiciones de temperaturas de equilibrio de los materiales. Entre los tratamientos térmicos, la muestra se molió para favorecer su homogenización, como se ilustra en la figura 2.2



**Figura 2.2** Diagrama general para la reacción de estado sólido empleada en la obtención de ferratos de tipo espinela.

### 2.1.2 Síntesis de $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) por método de precursor polimérico

A pesar de que la reacción por estado sólido genera buenas propiedades en los materiales, como una alta cristalinidad, tiene algunos inconvenientes, como las altas temperaturas de reacción que comprometen el área superficial de los compuestos. Por tal motivo se han explorado algunos métodos de química suave que permitan obtener los ferratos de cobre y níquel con una menor temperatura.

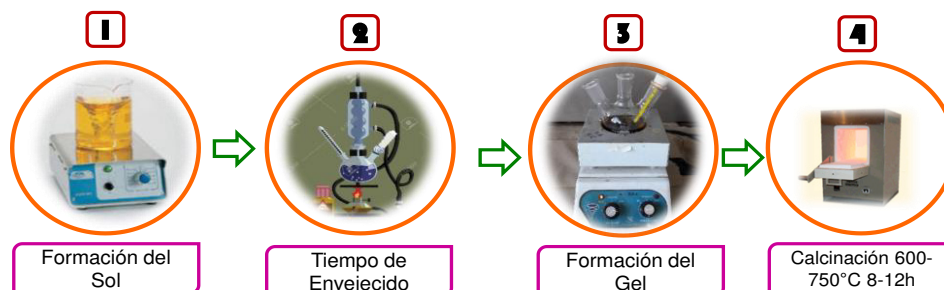
El método de precursor polimérico se desarrolló como una variación del método sol-gel y también es conocido como “ruta de Pechini”. Está basado en la formación de complejos metálicos, inmovilizando los iones metálicos en una red polimérica. Esto ocurre entre ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, que contienen uno o más grupos hidroxílicos, como el ácido cítrico (AC) y cationes metálicos. Además de la presencia de un diol, como el etilenglicol (EG), que origina una resina polimérica por medio de la reacción de poliesterificación con el ácido cítrico, en la que al ácido cítrico se usa como agente quelante y el etilenglicol para que se lleve a cabo la gelación [93].

Como reactivos se emplearon: nitrato de cobre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (98 % Sigma Aldrich) o nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9 % Sigma Aldrich), combinados con nitrato de hierro  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98 % Sigma Aldrich), ácido cítrico (AC) y etilenglicol (EG). Inicialmente se mezcló el AC con el EG en una relación 1:4, hasta formar una mezcla completamente transparente. Posteriormente se añadieron las sales metálicas (nitrato de cobre combinado con nitrato de hierro o nitrato de níquel combinado con nitrato de hierro) necesarias para formar la ferrita de interés en cada caso.

La mezcla se mantuvo en agitación el tiempo suficiente para solubilizarla por completo, para enseguida elevar la temperatura a 100 °C y permitir la evaporación de la parte líquida. En esta etapa se observó un incremento en la viscosidad de la muestra. La resina formada (precursor polimérico) se recuperó, se analizó por difracción de rayos X, y se colocó en un crisol para su tratamiento térmico final de 600 a 750 °C durante 8 a 12



horas. Tal como se resume en la figura 2.3. Mientras en la tabla 2.1 se muestran las condiciones de temperaturas de equilibrio de los materiales.

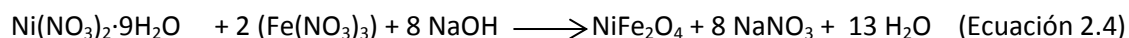
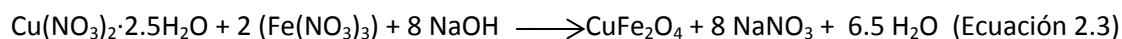


**Figura 2.3** Diagrama general por la ruta de precursor polimérico para la obtención de ferratos de cobre y de níquel.

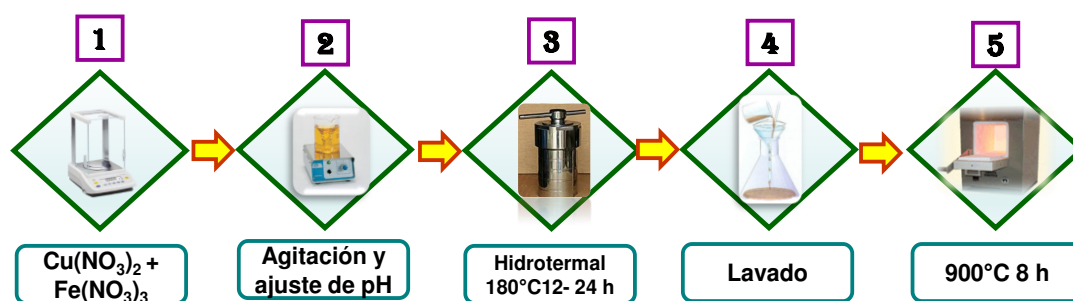
### 2.1.3 Síntesis de $MFe_2O_4$ ( $M = Cu, Ni$ ) por método hidrotermal

Las reacciones se llevan a cabo en un medio acuoso a presión ( $>100$  kPa) y temperatura ( $>25$  °C) elevadas para permitir la cristalización de los materiales directamente en la solución [94]. El empleo de este método presenta múltiples ventajas permitiendo obtener un mejor control del tamaño y morfología de los materiales, del mismo modo que se reduce el nivel de los agregados. Otra ventaja es que permite obtener fases puras cristalinas.

Para la reacción se pesaron cantidades estequiométricas de los precursores: nitrato de cobre  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  (98 % Sigma Aldrich) o nitrato de níquel  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99.9 % Sigma Aldrich) con nitrato de hierro  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98 % Sigma Aldrich) y una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 8 M, de acuerdo con las ecuaciones 2.3 y 2.4.



El nitrato de hierro se mezcló en relación molar 2:1 con el nitrato de cobre o de níquel, añadiendo agua destilada para su disolución. Los precursores se mantuvieron en agitación constante para una mejor homogeneidad. Con la solución de NaOH se ajustó el pH hasta obtener valores de 12. Enseguida, la solución se introdujo en un reactor de acero con revestimiento de teflón, el cual se mantuvo a 180 °C durante 12 a 24 horas. Después de esto, el autoclave fue enfriado a temperatura ambiente y abierto. El producto de reacción, un polvo oscuro, se lavó con agua destilada varias veces y se recuperó mediante centrifugación, hasta que la solución de lavado presentó un pH neutro y enseguida se secó a 60 °C durante 3 horas. El material se sometió a un tratamiento térmico de 850 °C durante 8 horas, en el caso del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , para obtener la fase deseada, mientras que el ferrato de níquel se obtuvo directamente de la reacción hidrotermal. El procedimiento se representa en la figura 2.4



**Figura 2.4** Esquema general para el método hidrotermal seguido para la obtención de ferratos de cobre y níquel.

**Tabla 2.1** Resumen de las temperaturas de equilibrio termodinámico y los tiempos de reacción de los ferratos de cobre y de níquel, sintetizados durante el proyecto.

MATERIAL	Temperatura de equilibrio termodinámico (°C)	Tiempo de reacción (horas)
<b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>		
Estado Sólido	900	24
Precursor Polimérico	700	12
Hidrotermal	850	8
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>		
Estado Sólido	900	24
Precursor Polimérico	600	8
Hidrotermal	----	----

\* El NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se obtuvo directamente de la reacción hidrotermal, no fue requerido tratamiento térmico posterior.

#### 2.1.4 Síntesis de ZnO por método hidrotermal

El precursor se preparó disolviendo cantidades estequiométricas de acetato de zinc Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (99.3 % Fermont) en 50 ml de agua destilada, la solución se mantuvo en agitación, para ajustar el pH con hidróxido de amonio NH<sub>4</sub>OH (DEQ) gota a gota hasta alcanzar un valor de 8. Antes de ser transferido al autoclave revestido con teflón se agregaron 0.3 g de polivinil pirrolidona (PVP, Sigma Aldrich). El autoclave se introdujo en un horno a 110 °C y se mantuvo constante durante 14 horas. Transcurrido el tiempo, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto recuperado se lavó tres veces con agua y etanol, para luego secar el polvo a 80 °C durante 2 h.

### 2.1.5 Síntesis de $Fe_2O_3$ por método solvent-deficient

Esté método fue recientemente reportado por Stacey J. Smith y col. En 2015, para la producción de nano materiales de óxidos metálicos con elevada área superficial. El método es muy sencillo, requiere solamente de 2 a 3 pasos, con tratamientos térmicos a muy bajas temperaturas. Y es similar a los métodos acuosos libres de tensoactivos, tales como la co-precipitación; con la diferencia de que no se añaden disolventes, generando productos con propiedades interesantes, como buena cristalinidad y naturaleza mesoporosa [95].

Inicialmente se utilizó un mortero de ágata para moler la sal de metal hidratada  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98 % Sigma Aldrich) junto con el bicarbonato de amonio  $NH_4HCO_3$  (99.1 % Fermont) en una relación 1:2 molar (ya que los moles de bicarbonato deben ser iguales al número de oxidación de la sal metálica), durante 25 minutos, hasta que el burbujeo desapareció. Esta reacción produce una pasta llamada precursor, que se lava de 2 a 5 veces en la centrifuga, utilizando agua destilada. El precursor lavado se recupera para secarse a 80 °C durante 2 a 3 horas, para formar un polvo que se homogeniza en un mortero de ágata y se transfiere a un crisol para calcinarse a temperaturas bajas (350 °C) durante 5 horas, a una velocidad de calentamiento de 3 °C min<sup>-1</sup>.

## 2.2 Formación de heteroestructuras tipo II

### *a) Composito particulado.*

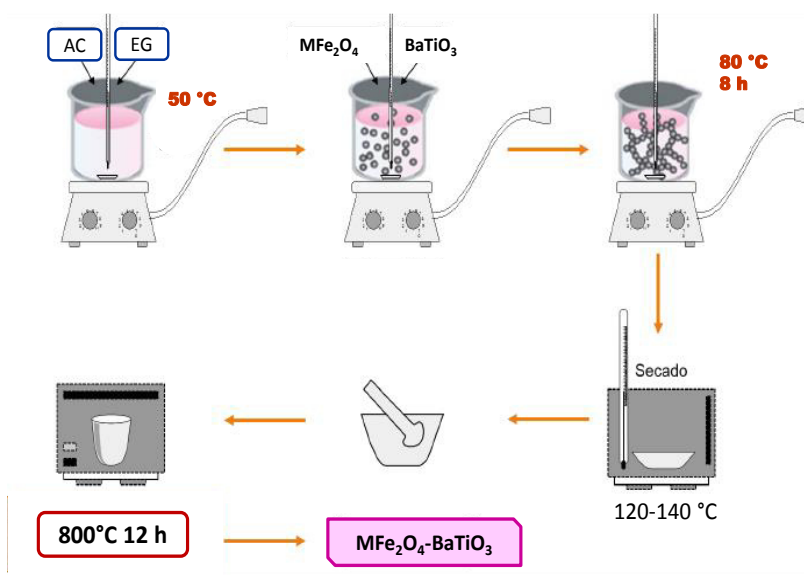
Para la formación de las heteroestructuras:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se utilizaron como precursores los ferratos de cobre y de níquel sintetizados por la reacción de estado sólido, mientras el óxido de zinc se obtuvo por un método hidrotermal y el óxido de hierro por el método “solvent deficient”. Los óxidos simples se añadieron en diferentes proporciones (1, 3 y 5 %) a los ferratos empleando el método de composito particulado, que consiste únicamente en la mezcla física de los materiales en polvo, en un mortero de ágata, empleando acetona como lubricante, para obtener una mezcla uniforme.

### *b) Preparación In situ.*

Para síntesis de las heteroestructuras  $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$ ) se partió de los polvos de  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  preparados por estado sólido como el núcleo y una solución precursora de  $\text{BaTiO}_3$  para la adición de la coraza, siguiendo la síntesis de sol-gel mediante una variante del método del precursor polimérico, con diferentes relaciones en peso (5-95, 50-50, 95-5) respectivamente.

Inicialmente se mezcló el ácido cítrico con el etilenglicol en una relación molar 1:4, en un matraz, empleando una manta de calentamiento con agitación magnética constante a 50 °C, hasta formar una mezcla completamente transparente. Enseguida se añadió el  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ . Por separado, se disolvió carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ) en una solución acuosa de

0.5 M de ácido nítrico, solución que se agregó a la anterior. Aparte, se diluyó isopropóxido de titanio en etanol, para evitar la formación de precipitado en el sistema; esta solución se añadió a la anterior, manteniendo el sistema en agitación continua durante 8 horas, a 80 °C para garantizar su completa homogenización. Enseguida la mezcla se colocó en un crisol y se calentó a una temperatura de 120-140 °C, para favorecer las reacciones de poliesterificación. Estas reacciones llevaron a la conformación de una resina, que se recuperó y se redujo en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, que se calcinó a 800 °C durante 12 horas, tal como se ilustra en la figura 2.5 [93].



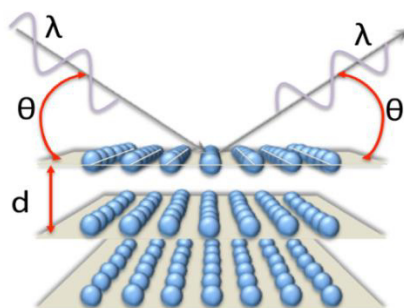
**Figura 2.5** Diagrama general del procedimiento empleado para la formación de heteroestructuras  $MFe_2O_4-BaTiO_3$  [93].

## 2.3 Caracterización de los materiales

### 2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X, permite verificar la cristalinidad de los materiales y cuantificarla. Se basa en la dispersión de un haz de rayos X, a través de un

cristal. El haz es difractado en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, como señala la figura 2.5 [96].



**Figura 2.6** Fenómeno de difracción de Rayos X [97].

El fenómeno de difracción puede describirse con la Ley de Bragg (Ecuación 2. 5):

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Dónde:  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d_{hkl}$  es la distancia entre los espacios interplanares y  $\theta$  corresponde con el ángulo para el cual aparece el máximo de difracción [96].

Los polvos se analizaron empleando un difractómetro bruker D8 Advance que opera a 40 kV Y 40 mA con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å) de 10 a 70° (ángulo 2 $\theta$ ) usando un tamaño de paso de 0.02 y un tiempo de permanencia de 0.3 s por paso. Para la identificación de las fases en los fotocatalizadores se empleó la base de datos JCPDS™ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

*Determinación del tamaño de cristalito*

Se empleó la ecuación de Scherrer (ecuación 2.4), para el cálculo del tamaño del cristalito, la cual establece que el tamaño de cristalito es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, como se señala:

$$L = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde: L es el tamaño del cristalito,  $k$  es la constante de Scherrer,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X,  $\beta$  es el ancho de la mitad del pico de mayor intensidad y  $\theta$  es el ángulo de difracción [98].

*2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

Esta técnica permite obtener imágenes en dos dimensiones a partir de los electrones secundarios emitidos por la muestra analizada, luego de ser bombardeada con un haz de electrones. Como los electrones secundarios son de baja energía, se detectan los electrones más cercanos a la superficie; por lo tanto, se producen zonas brillantes y sombras, dependiendo de la topografía de la muestra, lo que se utiliza para la caracterización física de las partículas, el tamaño, la forma, etc. [99]. En este trabajo se empleará principalmente para conocer la morfología y el tamaño de partícula de los materiales preparados.

En el desarrollo de este proyecto se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM-JEOL, 6490LV), en modo de electrones secundarios, sometido a alto vacío, con una



tensión de 20 kV. La cuantificación química elemental de las muestras se realizó mediante dispersión de energía de rayos-X (EDS).

### *2.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis*

Esta técnica se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética, cuando ésta interacciona con la materia empleando la luz en la región visible y adyacentes (el ultravioleta UV cercano y el infrarrojo IR cercano). Como el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para este caso. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada por la muestra en todas las direcciones [100].

La importancia de esta técnica es que el espectro de reflectancia difusa puede transformarse mediante la función de Kubelka-Munk, y a partir de esto, construir los gráficos de Tauc, en los que se grafican los valores de  $[F(R) \cdot hv]^2$  para obtener el valor de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de los materiales. En este trabajo se empleó un espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR, equipado con una esfera de integración para el análisis de sólidos.

### *2.3.4 Espectroscopia de fluorescencia (PL)*

La espectroscopia de fluorescencia es una importante técnica analítica utilizada para la detección y caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos. Durante el proceso de fotoluminiscencia las moléculas del analito son excitadas en cierta longitud de onda,

para dar como respuesta una emisión de luz que suministra información para el análisis cuantitativo y cualitativo del mismo. La excitación de los electrones se consigue mediante la absorción de fotones provenientes de la fuente de radiación. Los electrones excitados pierden energía debido a las colisiones con otros y regresan a niveles energéticos inferiores emitiendo un fotón durante el proceso, los fotones tendrán entonces diferentes energías y diferentes frecuencias. Si se mantiene la longitud de onda de excitación fija y se registra la radiación emitida, se obtiene un espectro de emisión [101].

La fluorescencia de emisión se analizó en un espectrofotómetro de fluorescencia (Agilent Cary Eclipse) a temperatura ambiente, a diferentes longitudes de onda, con el fin de estudiar los procesos de emisión, recombinación y transferencia de cargas, relacionando cambios en la intensidad de emisión con el tiempo de recombinación de las cargas.

#### *2.3.5 Fisisorción de Nitrógeno (método BET)*

Para determinar el área superficial de los materiales semiconductores sintetizados en este trabajo, se empleó una técnica de fisisorción (adsorción- desorción) de nitrógeno, mediante el método Brunauer, Emmet y Teller (BET), que es el más usado para el análisis de datos de adsorción. En este caso se empleó un analizador textural Belsorp mini II a 77 °K (-196 °C), con un tiempo de desgasificación de 1 h a 300 °C.

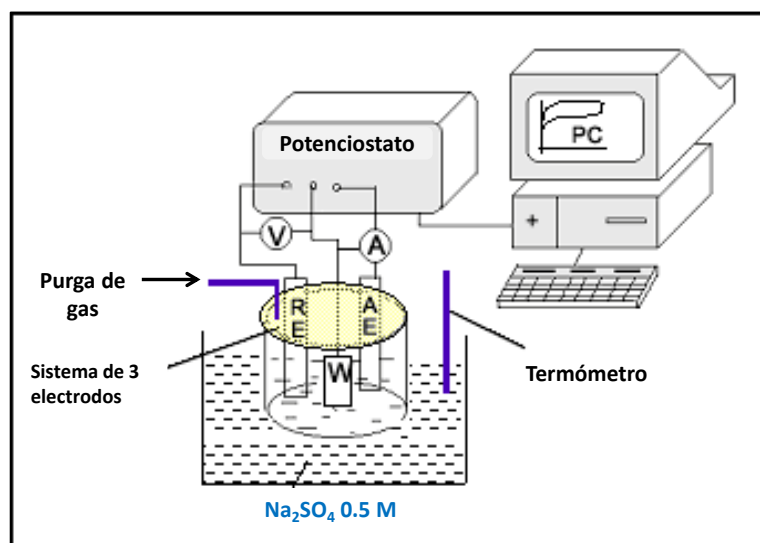
Esta técnica está basada en la adsorción de un gas sobre la superficie del sólido (a determinar) des-gasificado, lo cual produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en la fase gaseosa. Este equilibrio depende de la presión y temperatura del gas utilizado. Mediante la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión constante se obtiene una isoterma de adsorción, la que permite calcular el área superficial del sólido, así como el tamaño del poro y su distribución [102].

### *2.3.6 Caracterización electroquímica*

La caracterización electroquímica de los materiales preparados se llevó a cabo con la finalidad de estudiar en detalle las reacciones de oxidación y reducción, así como los procesos de transferencia de cargas y analizar el efecto de la iluminación sobre las propiedades de los semiconductores [103]. Para ello se empleó un potenciostato /galvanostato Autolab PGSTAT302N y el software NOVA para el control de los experimentos y la adquisición de los datos.

Los experimentos se realizaron en una celda de cuarzo electroquímica convencional, con un arreglo de tres electrodos, tal como se ilustra en la figura 2.7. Los materiales semiconductores sintetizados ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), así como las heteroestructuras formadas con ellos. Para la formación de los electrodos de trabajo se emplearon dos técnicas: en la primera los materiales se depositaron mediante la técnica de “screen printing” sobre un sustrato de ITO, para favorecer la transferencia electrónica. Y en la segunda se mezclaron los materiales con agua y Nafion 1 (proporción volumétrica 6:1)

hasta obtener una solución homogénea para formar una película delgada que se soportó en una superficie de carbón Vulcan, para minimizar la presencia de impurezas y moléculas orgánicas en la superficie del electrodo. Se utilizó, además, un electrodo estándar de referencia Ag/AgCl, un contra-electrodo de platino y como electrolito una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M.



**Figura 2.7** Esquema de la celda electroquímica con arreglo de tres electrodos.

#### *a) Potencial a circuito abierto (OCP)*

Es el potencial de corriente cero. El principio fundamental de esta técnica se basa en la ecuación de Nernst, que relaciona la concentración de las especies electroactivas en la interfaz del electrodo con el potencial del electrodo de referencia [104]. En el caso de este proyecto se realizó con el objetivo de conocer la naturaleza de los materiales semiconductores, información sobre los procesos de transferencia de cargas en la interfaz de los materiales bajo diferentes tipos de iluminación y su impacto en la producción de hidrógeno.

*b) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)*

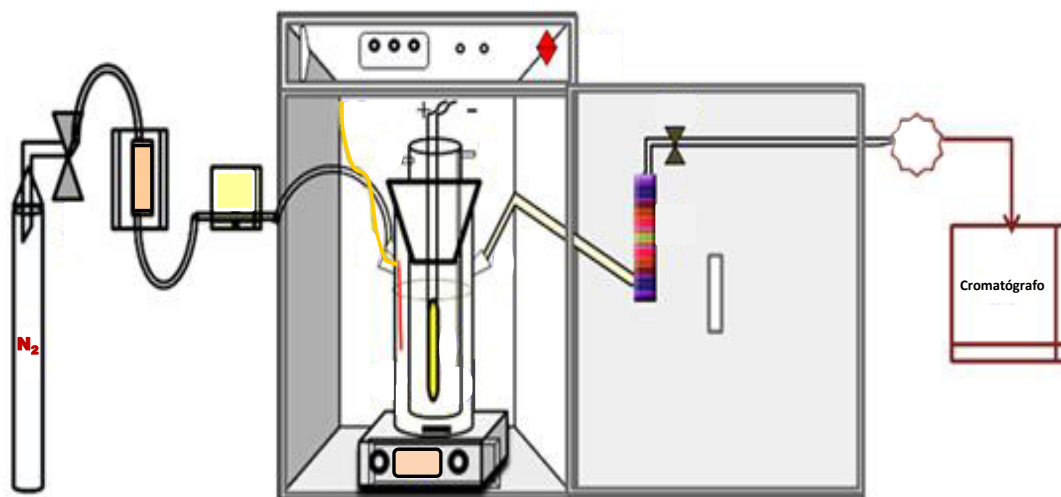
Esta técnica se basa en aplicar una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en la corriente (I) a diferentes frecuencias. El equipo procesa la información, en forma de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada [103]. En este trabajo se realiza con el fin de obtener la capacitancia y la naturaleza intrínseca de los materiales.

*2.3.6 Evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno*

La eficiencia de los fotocatalizadores sintetizados en este proyecto se evaluó en la reacción de producción de hidrógeno, a partir de la descomposición fotocatalítica de la molécula de agua. Esta prueba se realizó para los materiales sintetizados puros, así como en las heteroestructuras de tipo II formadas con los óxidos simples y los complejos.

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor Pyrex de 250 ml., dispersando para ello 0.1 g de fotocatalizador en 200 ml de agua desionizada, en agitación constante. La solución fue previamente desoxigenada burbujeando nitrógeno durante 30 minutos. Posterior a ello, se dio inicio a la reacción fotocatalítica irradiando la solución con una lámpara de mercurio tipo pluma (UVP, 254 nm y 4,400  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). El seguimiento al hidrógeno producido se realizó mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014, como se muestra en la figura 2.8, con detector de conductividad térmica (TCD) y columna de sílica fundida, usando nitrógeno como gas

acarreador y muestreando a intervalos de 30 minutos durante 3 horas. La cuantificación de hidrógeno se determinó utilizando el valor del área bajo la curva, transformándolo a  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$ , considerando el factor obtenido en la curva de calibración, en una relación peso/volumen (g/L) de 1:2.



**Figura 2.8** Ilustración esquemática del sistema de evaluación para la reacción de división fotocatalítica del agua [105].

## CAPÍTULO III

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

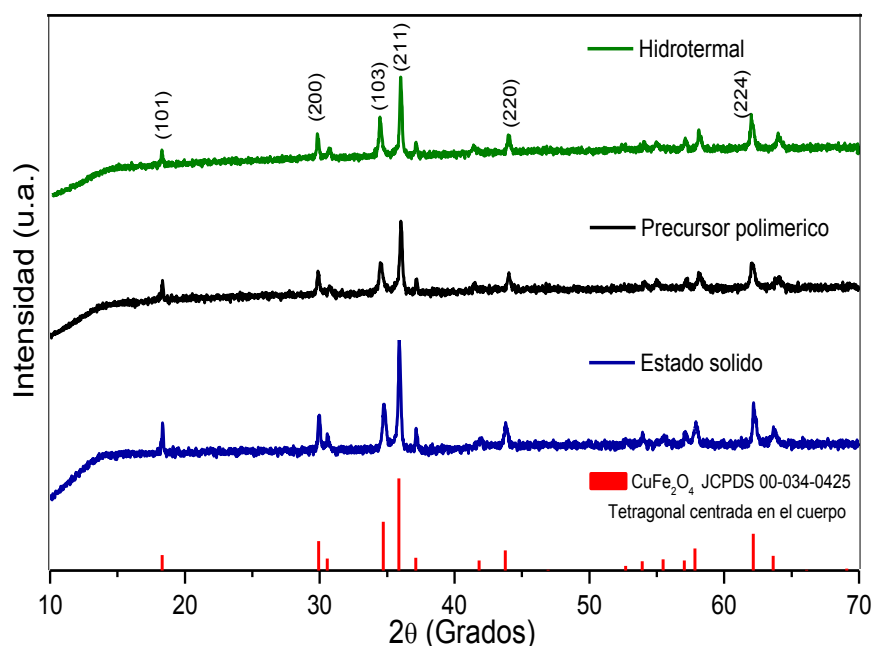
En este capítulo se concentran los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los ferratos de cobre y de níquel, obtenidos mediante la ruta de estado sólido, precursor polimérico y método hidrotermal, así como diversas heteroestructuras de tipo II, obtenidas en forma de composito particulado de los materiales obtenidos por estado sólido, con óxidos simples ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) y por formación in situ con óxidos binarios ( $\text{BaTiO}_3$ ). Con el objetivo de analizar sus propiedades físicas, químicas, morfológicas, ópticas y estructurales, las muestras se analizaron a través de diferentes técnicas de caracterización, como: difracción de rayos-X en polvo (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de reflectancia difusa (Uv-Vis), análisis de fisisorción de nitrógeno (BET), análisis de fotoluminiscencia (PL). Y posteriormente los materiales se evaluaron en la producción fotocatalítica de hidrógeno.

#### 3.1 Caracterización de los ferratos $\text{MFe}_2\text{O}_4$ (donde M = Cu, Ni) puros

##### *a) Difracción de Rayos X en polvo*

La caracterización estructural de las muestras se realizó por análisis de difracción de rayos X en polvo. En la figura 3.1 se muestran los difractogramas del ferrato de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), sintetizados mediante tres diferentes métodos: reacción de estado sólido, síntesis del precursor polimérico y método hidrotermal. En todos los casos los picos de

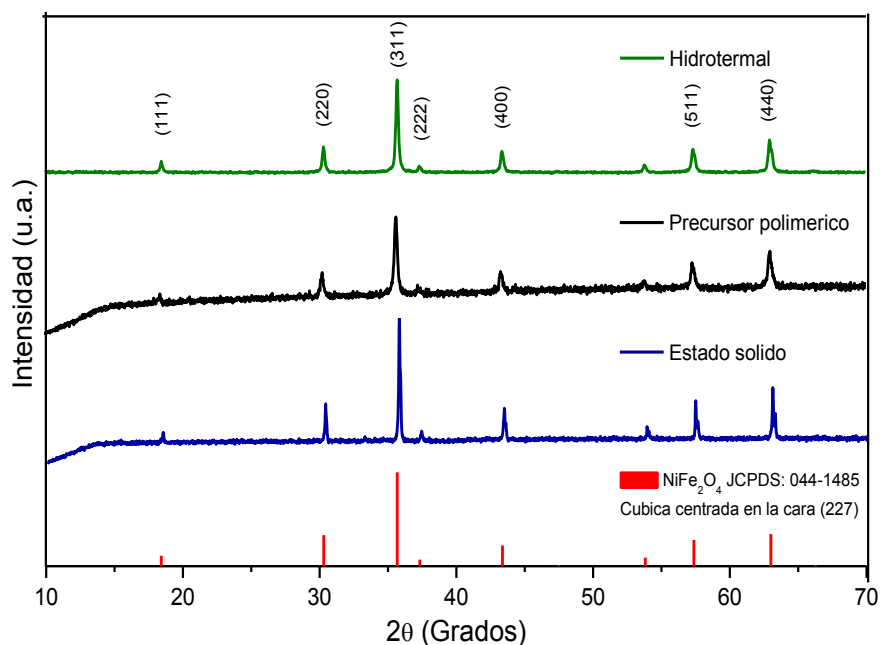
difracción corresponden a una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, por lo que pueden ser indexados con la fase  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS: 034-0425) en el grupo espacial  $I4_1/a$  ( $141$ ) con parámetros de celda  $a=b=5.8444 \text{ \AA}$  y  $c=8.6304 \text{ \AA}$ . Los planos cristalográficos correspondientes a las reflexiones observadas son:  $101$ ,  $200$ ,  $103$ ,  $211$ ,  $220$ ,  $224$  principalmente.



**Figura 3.1** Patrones de difracción del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sintetizado por estado sólido, precursor polimérico e hidrotermal.

Por otro lado, la figura 3.2 muestra los patrones de difracción del ferrato de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) sintetizado por los tres métodos ya señalados. Los polvos exhiben los picos característicos de la espinela de ferrita de níquel y se indexan a la fase cúbica (JCPDS: 01-044-1485) en el grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $227$ ) con parámetros de celda:  $a=b=c=8.3393 \text{ \AA}$ .





**Figura 3.2** Patrones de difracción del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sintetizado por estado sólido, precursor polimérico e hidrotermal.

En todos los polvos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sintetizados por los tres métodos diferentes, los picos de difracción son estrechos y fuertes, lo que indica una buena cristalinidad. Los picos están bien definidos y sus intensidades relativas son congruentes con sus correspondientes patrones DRX reportados en el JCPDS. En ambos casos, las ferritas de níquel y de cobre obtenidas por reacción en estado sólido exhibieron un pico más agudo e intenso, relacionado con una cristalinidad más alta en estas muestras. La mayor temperatura de calcinación empleada en el método de estado sólido, promovió un mejor crecimiento de cristales [106]. Para tener una idea del crecimiento de cristales de las muestras, los tamaños de cristallitos se determinaron a partir de la mitad del ancho del pico más intenso (FWHM): (211) para el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y (311) para el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  usando la ecuación de Scherrer. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1.

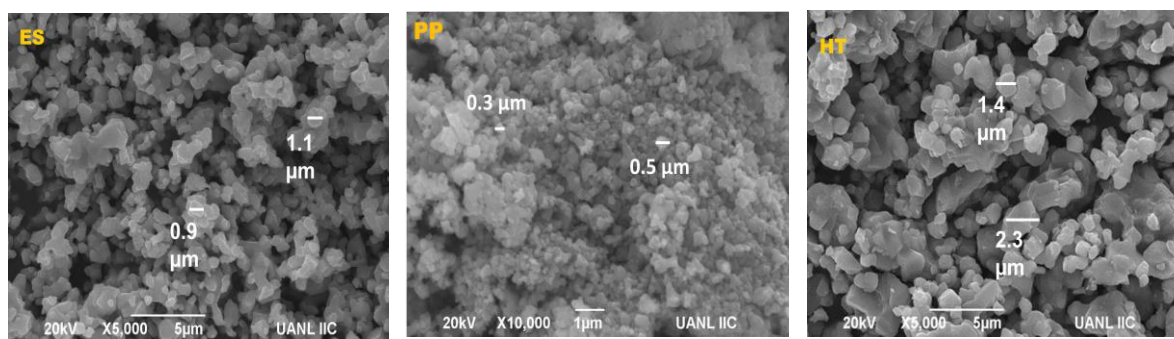
**Tabla 3.1** Tamaño del cristalito de los ferratos de cobre y de níquel.

MATERIAL	Tamaño de Cristalito (nm)
<b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	
Estado Sólido	152
Precursor Polimérico	108
Hidrotermal	124
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	
Estado Sólido	222
Precursor Polimérico	122
Hidrotermal	110

Las muestras sintetizadas por el método de estado sólido mostraron los mayores valores de tamaño del cristalito, lo cual está de acuerdo con la temperatura más alta empleada en este método (900 °C). Las muestras preparadas por precursor polimérico e hidrotermal exhibieron tamaños de cristalitos más pequeños, debido a la temperatura más baja empleada para la preparación de las fases en estos métodos. Como se informa, las rutas de química suave permiten la preparación de fases a temperaturas más bajas; sin embargo, se obtiene una cantidad importante de defectos, en comparación con el método de estado sólido. Como es bien sabido, la presencia de defectos en la estructura cristalina afecta el rendimiento fotocatalítico, ya que pueden actuar como centros de recombinación, reduciendo la eficacia de la reacción fotocatalítica [107].

**b) Microscopía electrónica de barrido**

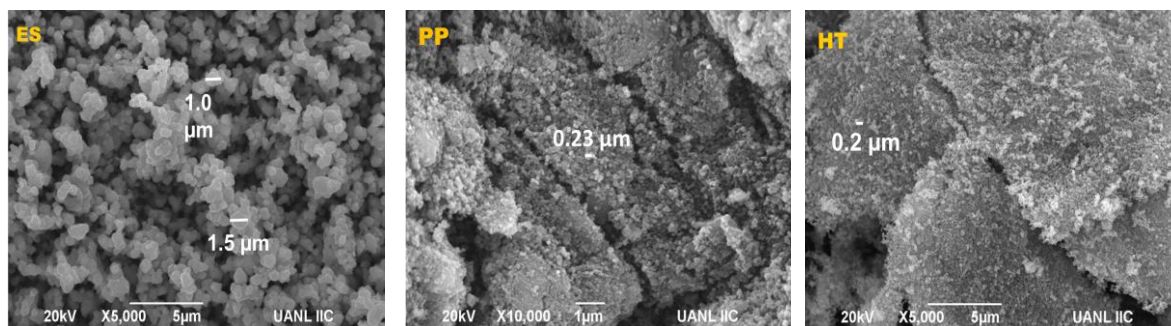
La morfología y el tamaño de partícula de los fotocatalizadores se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 3.3, para el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , por los tres métodos de síntesis. Los polvos de espinela de cobre sintetizados por estado sólido y el método hidrotérmal exhibieron morfologías similares de grano regular y tamaño de partícula alrededor de  $1\mu\text{m}$ . La muestra sintetizada a través del precursor de polímero difiere del material obtenido por los otros dos métodos, mostrando tamaño de partícula más pequeño entre  $0.3$  y  $0.5\mu\text{m}$  en forma de aglomeraciones multigrano. Por lo tanto, la morfología y el tamaño de partícula están en función del método de preparación. De acuerdo con las morfologías observadas, se espera que las partículas obtenidas por el estado sólido y los métodos hidrotérmicos exhiban una superficie específica inferior a las partículas obtenidas por el método del precursor polimérico.



**Figura 3.3** Imágenes SEM para los polvos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sintetizados por: ES (estado sólido), PP (precursor polimérico) y HT (hidrotérmal).

Los polvos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  presentan diferentes morfologías, como se indica en la figura 3.4, en el método de estado sólido, se obtuvieron granos regulares de un tamaño

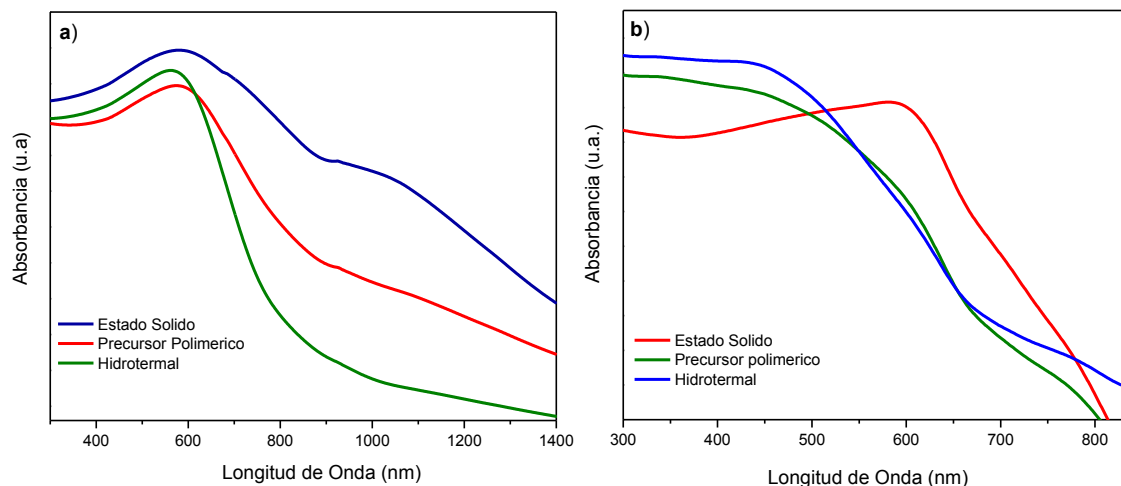
aproximado de 1  $\mu\text{m}$ , mientras que en el precursor de polímero y el método hidrotermal se observan aglomerados de partículas pequeñas de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño. Por lo tanto, la muestra producida por estado sólido presenta un área de superficie menor que las muestras obtenidas por los métodos de química suave.



**Figura 3.4** Imágenes SEM para los polvos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sintetizados por: ES (estado sólido), PP (precursor polimérico) y HT (hidrotermal).

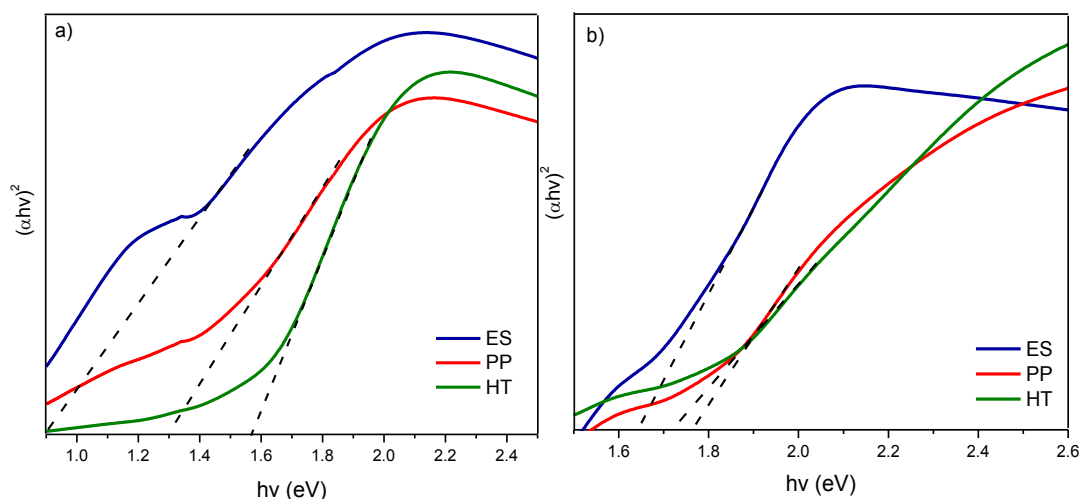
### c) *Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis*

Para estudiar las propiedades ópticas se llevaron a cabo mediciones de reflectancia difusa UV-Vis de los ferratos sintetizados. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.5. Es importante mencionar que los materiales preparados exhiben una marcada coloración oscura, característica de los materiales que presentan absorción en la región visible [72]. Los polvos de espinela absorben luz en longitudes de onda superiores a 600 nm, lo que indica que pueden absorber luz de manera eficiente en la región visible.



**Figura 3.5** Espectros de reflectancia difusa de: a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se calcularon convirtiendo los valores de reflectancia en términos de absorción, a través de la función de Kubelka-Munk  $[F(R)]$ , como se muestra en la figura 3.6. Los diagramas de Tauc fueron construidos asumiendo transiciones directas ( $n=2$ ) en la ecuación  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  para ambos materiales. La intersección de la representación lineal de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  (eje y) frente a la energía (eje x) representa el valor de los espacios de banda óptica de los materiales [108]. Estos valores se resumen en la Tabla 2, y corresponden con lo informado en la bibliografía, para el CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1.2-1.42 eV) [72,76] y el NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1.5 - 1.65 eV) [49, 50] previamente. Hay una ligera variación en el valor de la energía prohibida de los materiales obtenidos por los tres diferentes métodos de síntesis empleados, debido a la diferencia en las propiedades fisicoquímicas exhibidas por los materiales, tales como el tamaño de partícula. Como es bien sabido, el valor de energía de banda prohibida depende, en gran medida, del tamaño de partícula, causando una disminución en la misma cuando aumenta el tamaño de la partícula [55].



**Figura 3.6** Gráficas Tauc para los polvos de: a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

**Tabla 3.2** Valores de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para los ferratos de cobre y de níquel, sintetizados por tres métodos distintos.

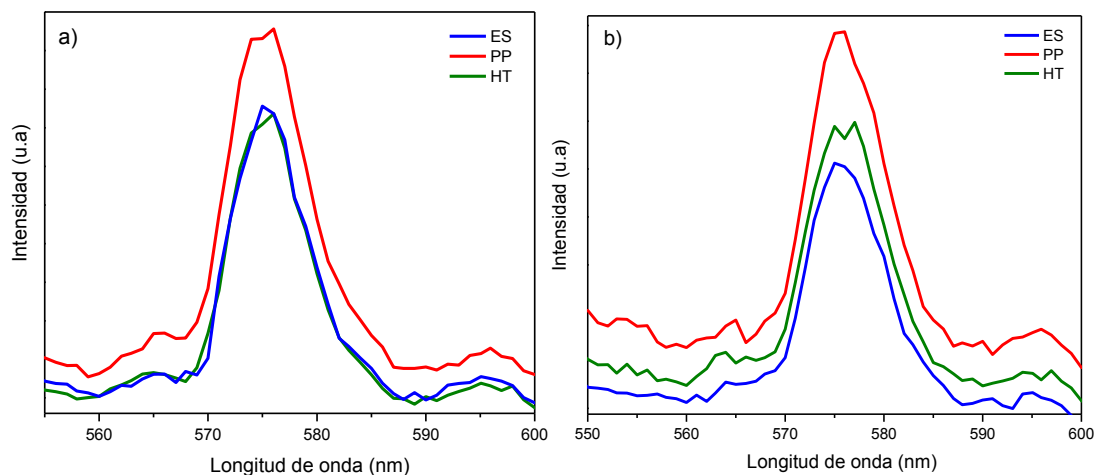
MATERIAL	Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) eV
<b><math>\text{CuFe}_2\text{O}_4</math></b>	
Estado Sólido	$\leq 1$
Precursor Polimérico	1.3
Hidrotermal	1.58
<b><math>\text{NiFe}_2\text{O}_4</math></b>	
Estado Sólido	1.65
Precursor Polimérico	1.7
Hidrotermal	1.75

#### d) Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)

El espectro de fotoluminiscencia es una técnica esencial para la determinación de la estructura de banda electrónica y el análisis de defectos superficiales. Además, la técnica PL es una forma efectiva para estudiar las propiedades ópticas y fotoquímicas de los materiales semiconductores. En este estudio se empleó el análisis PL para proporcionar

información sobre la eficiencia de la separación, la migración y la transferencia de portadores de carga ( $e^-/h^+$ ) en las muestras. Como es sabido, una disminución en la intensidad de emisión de fotoluminiscencia indica una separación efectiva de las cargas fotogeneradas (electrones y huecos) ya que la emisión de fotoluminiscencia puede considerarse como el producto de la recombinación de los portadores libres [45].

La Figura 3.7 muestra los espectros de emisión de (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  preparados por reacción en estado sólido, método precursor de polímero y síntesis hidrotermal con una longitud de onda de excitación de 254 nm. Los espectros muestran bandas de emisión en la región azul (450-490 nm), verde (490-560 nm) y regiones amarillas (570-590 nm), siendo las últimas las más intensas. La muestra con la mayor intensidad de emisión a 575 nm fue la obtenida por el método del precursor polimérico en ambas ferritas; mientras que los compuestos obtenidos por reacción en estado sólido exhibieron las intensidades de emisión más bajas, por lo tanto, una recombinación menor de cargas. De acuerdo con los resultados, se espera un rendimiento fotocatalítico mayor en los polvos obtenidos de la reacción en estado sólido, debido al tamaño de cristalito más grande y la menor recombinación de cargas en estas muestras. Una menor recombinación de cargas está directamente relacionada con el uso más eficiente de los electrones y los huecos en las reacciones de oxidación y reducción y una mayor eficacia fotocatalítica [109].



**Figura 3.7** Espectros de emisión de las muestras (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y (b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> excitadas a 254 nm.

#### ***e) Análisis de área superficial***

Un área superficial alta puede promover un mejor transporte de electrones en un material, además, el área de la superficie está directamente influenciada por el método de síntesis [110]. Por lo tanto, se esperan diferencias en este parámetro, dependiendo de la naturaleza del método de preparación empleado. Para determinar este parámetro se realizaron análisis de fisisorción y las áreas de superficie se calcularon aplicando la ecuación teórica de Brunauer Emmet y Teller (BET). Los valores se resumen en la Tabla 3.3. Las áreas de superficie para los polvos de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en todos los casos fueron inferiores que 10 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. En este material, las áreas superficiales no se alteraron significativamente por el método de preparación, debido a las altas temperaturas de calcinación. Sin embargo, para los compuestos de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el área superficial es menor para la muestra obtenida por estado sólido y mayor para la muestra obtenida por el método del precursor de polímero, en donde se emplearon temperaturas para tratamiento térmico bajas y la



síntesis hidrotermal que no requirió tratamiento térmico posterior. Estos resultados corresponden a los esperados según las morfologías observadas en los análisis SEM.

**Tabla 3.3** Área superficial de los polvos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  preparados.

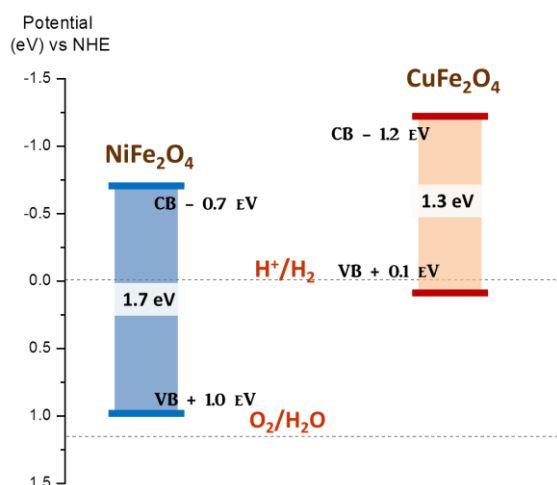
MATERIAL	Área superficial $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
<b><math>\text{CuFe}_2\text{O}_4</math></b>	
Estado Sólido	4
Precursor Polimérico	5
Hidrotermal	2
<b><math>\text{NiFe}_2\text{O}_4</math></b>	
Estado Sólido	2.5
Precursor Polimérico	19
Hidrotermal	24

#### **f) Determinación de la estructura de bandas**

La determinación de los potenciales de la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB), la estructura de la banda electrónica, es de crucial importancia en la fotocatalisis, para conocer la idoneidad de un material para realizar la oxidación y reducción de agua. La CB en estas ferritas está compuesta principalmente por los orbitales Cu 3d o Ni 3d, Fe 3d y O 2p, mientras que la banda de valencia está compuesta por orbitales atómicos O 2p [111].

En la figura 3.8 se muestran los valores teóricos calculados de las bandas de conducción y de valencia, así como, la estructura de bandas propuestas para las ferritas estudiadas en este trabajo ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Como se observa en esta figura, el potencial de la banda de conducción de ambos compuestos es lo suficientemente

negativo como para reducir el agua en hidrógeno, de acuerdo con el potencial de evolución del hidrógeno ( $\text{EH}_2/\text{H}_2\text{O}$ , 0 V frente a NHE). A partir de esta figura, también es posible distinguir que el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  exhibe un carácter más negativo de su banda de conducción, comparado con el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .



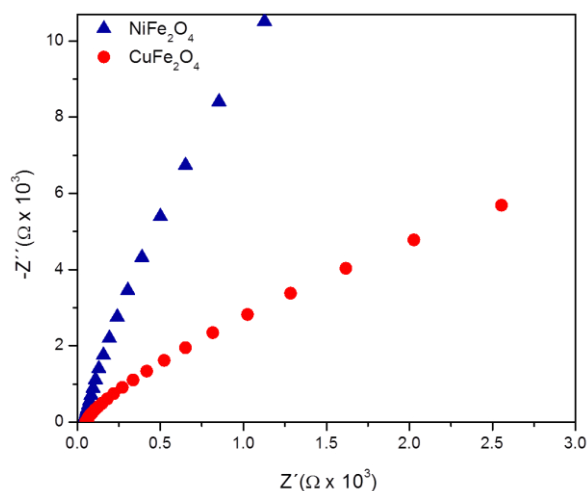
**Figura 3.8** Diagrama de bandas teórico calculado para los compuestos  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

### **g) Caracterización electroquímica**

Con la finalidad de estudiar en detalle las reacciones de oxidación y reducción de los materiales, los procesos de transferencia de cargas y analizar el efecto de la iluminación sobre la respuesta eléctrica de los materiales, se llevó a cabo la caracterización electroquímica de los materiales obtenidos por estado sólido ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

Se realizó un análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica para construir la gráfica de Nyquist. Esta gráfica, obtenida a 0.23 V frente a Ag / AgCl, de las ferritas se muestra en la figura 3.9, donde se observa un semicírculo capacitivo en los diagramas para cada muestra. El tamaño del diámetro del semicírculo está relacionado con la

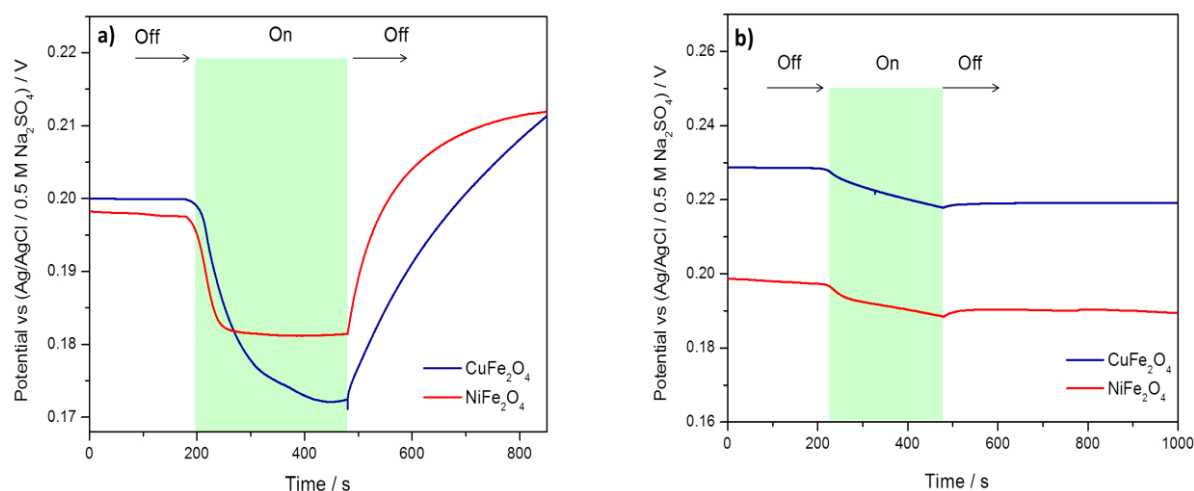
resistencia de transferencia de cargas, las dos muestras presentaron un tamaño de semicírculo diferente, lo que indica que el catión metálico presente en cada ferrato determina el valor de la capacitancia de doble capa [112]. En este caso, el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  exhibió el menor valor de resistencia de transferencia de cargas.



**Figura 3.9** Diagramas de Nyquist de las muestras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en OCP vs Ag/AgCl.

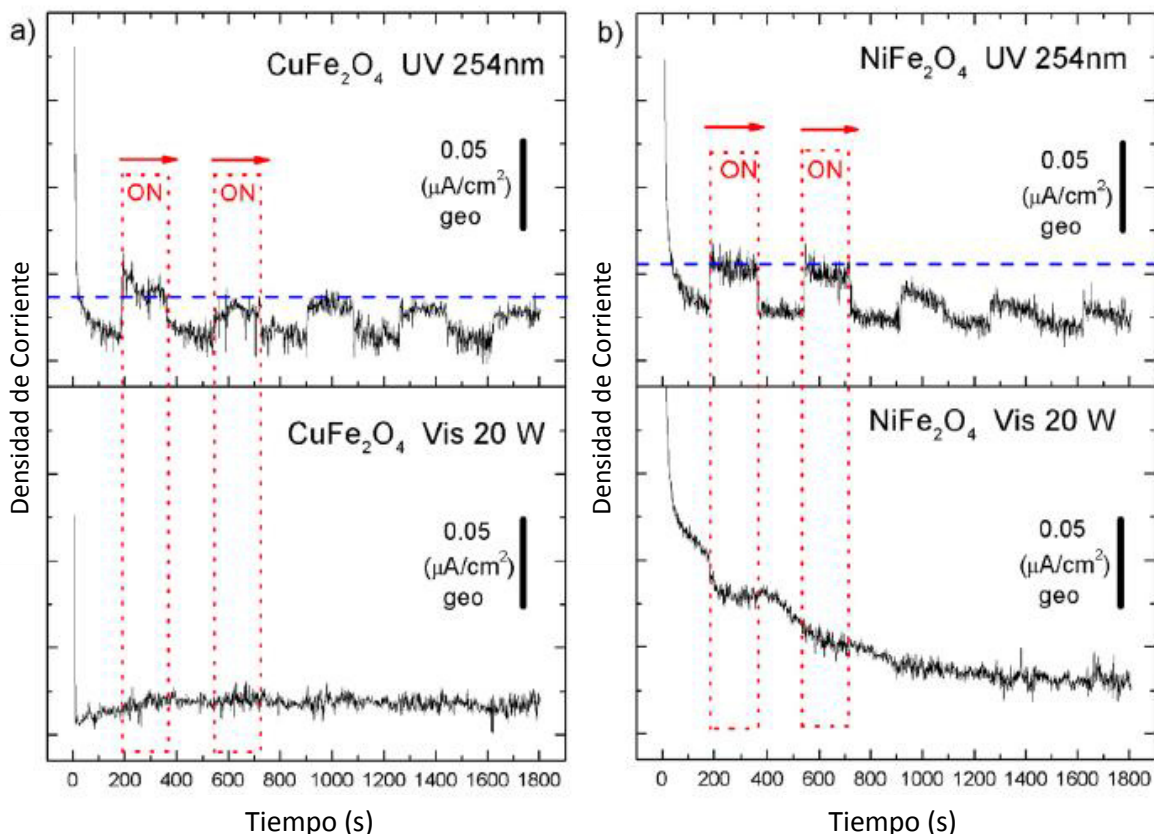
Para obtener información sobre el proceso de transferencia de carga de los fotocatalizadores bajo distintas fuentes de irradiación, así como su impacto en la producción de hidrógeno, se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) para ferratos de cobre y de níquel, obtenidas por reacción de estado sólido. El efecto de la iluminación en el OCP como una función del tiempo se muestra en la figura 3.10 (a) ultravioleta (254 nm) y (b) Visible (365 nm), para los materiales. En la oscuridad, el OCP se rige por la interfaz película / solución. Al iluminar los materiales, el OCP comienza a cargar hacia valores más negativos, este comportamiento, típico de los semiconductores de tipo n, se asocia con la acumulación de electrones en la banda de conducción y en los estados de energía que se encuentran debajo de ella [113]. Cuando se interrumpió la iluminación,

el OCP cambió ligeramente hacia valores menos negativos. Este comportamiento demuestra la estabilidad del proceso de acumulación de electrones. Es importante observar que los materiales exhiben una mayor actividad bajo la irradiación con la lámpara ultravioleta de 254 nm y casi no se observó actividad bajo la iluminación visible con la lámpara de 365 nm. Incluso cuando las ferritas preparadas exhiben absorción en la luz visible, esta luz no es lo suficientemente energética como para promover la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción de estos materiales y realizar la reacción de división de agua, que se demostró con la evaluación de la actividad usando diferentes fuentes de luz. Esto podría atribuirse a la presencia de estados energéticos inferiores a la banda de conducción del material, haciendo que solo los electrones promovidos en esta región presenten suficiente energía para realizar la reducción de agua.



**Figura 3.10** Evolución en función del tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (Off) y bajo radiación (On) a) de luz ultravioleta y b) de luz visible.

Además, se realizaron pruebas de fotocorriente (cronoamperometría), para registrar la respuesta a la actividad fotocatalítica, así como la estabilidad parcial de ambos fotocatalizadores. El primer parámetro determinado por este estudio fue la respuesta fotocatalítica de los materiales bajo luz UV y visible. Como se muestra en la figura 3.11, la iluminación de la luz visible (20 W) no proporciona la potencia necesaria para inducir una separación y transferencia eficiente en los portadores de carga, en ambos materiales ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), ya que se observa una señal de corriente insignificante bajo los diferentes ciclos de iluminación. Por otro lado, la iluminación UV (254 nm) proporciona potencia suficiente para realizar de manera adecuada la separación de los portadores de carga. Debido a que el experimento se realizó durante un periodo largo (30 min), se pudo notar una disminución gradual de la fotocorriente con respecto al tiempo que indica una ligera disminución de la estabilidad inducida por procesos de degradación; vale la pena mencionar que a pesar de que ambos materiales presentan tal efecto mostraron una respuesta fotocatalítica eficiente, ya que generaron y eliminaron la fotocorriente en un período de tiempo corto. Se puede destacar que el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  presenta un grado de degradación mayor, relacionado con el efecto de disminución de fotocorriente. Además, el análisis confirmó el comportamiento tipo n para ambos fotocatalizadores, debido a que la alta población de electrones en comparación con la deficiencia de agujeros, induce la migración de electrones desde el electrodo de trabajo al contra-electrodo, generando una fotocorriente oxidativa.

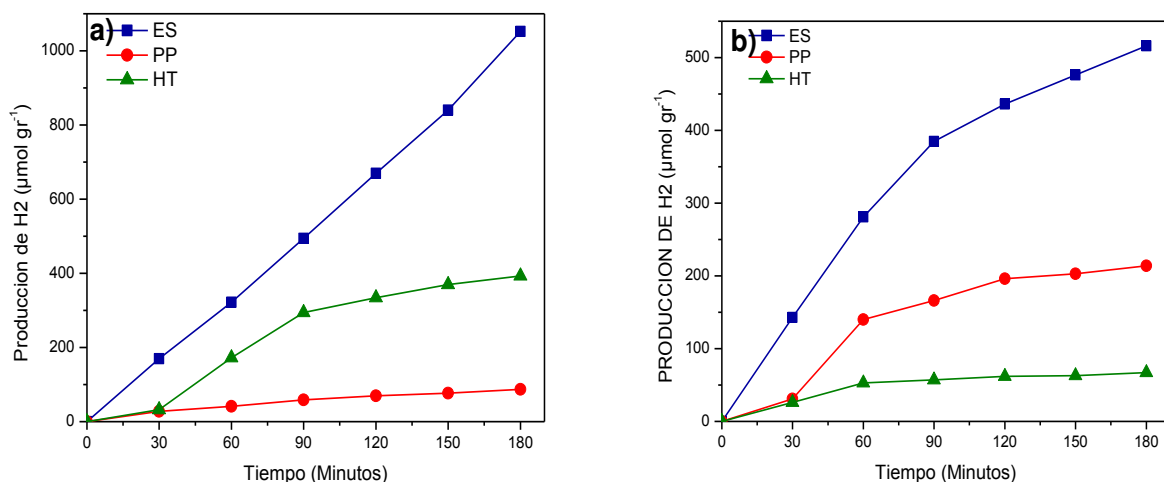


**Figura 3.11** Respuestas de fotocorriente para a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ambos evaluados bajo radiación UV (254 nm) y visible (20 W).

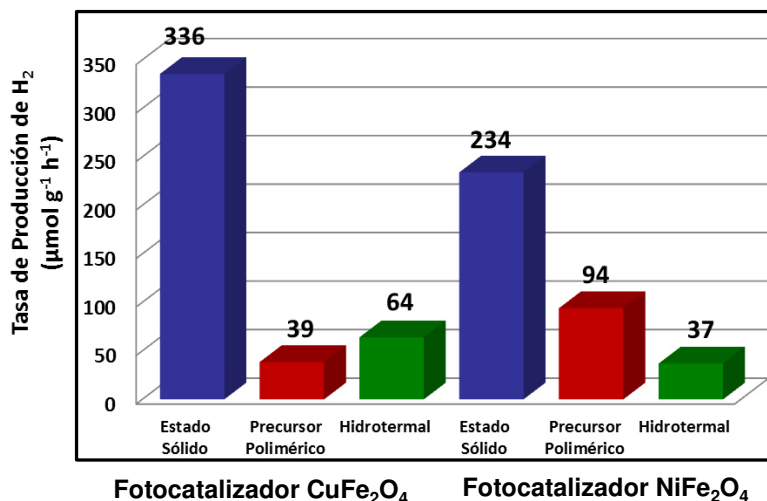
### 3.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los ferratos de cobre y de níquel, para la producción de hidrógeno.

Los materiales exhibieron evolución constante de hidrógeno durante 3 h, bajo luz UV. La Figura 3.12 describe el efecto de las rutas de preparación de los fotocatalizadores sobre la actividad de la evolución de  $\text{H}_2$ , en ausencia de agentes de sacrificio. La tendencia en la actividad catalítica para la producción de hidrógeno de los polvos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , de acuerdo con el método de preparación es la siguiente: reacción en estado sólido (105  $\mu\text{mol}$ ) > síntesis hidrotermal (29  $\mu\text{mol}$ ) > precursor polimérico (9  $\mu\text{mol}$ ) y polvos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : reacción en estado sólido (52  $\mu\text{mol}$ ) > precursor polimérico (22  $\mu\text{mol}$ ) > síntesis hidrotermal

(7  $\mu\text{mol}$ ). A partir de estas figuras, se calculó la tasa de evolución de hidrógeno y los valores se presentan en la Figura 3.13. Las muestras obtenidas por el método de estado sólido mostraron la mayor actividad, esto atribuido principalmente a su mayor cristalinidad. Esto implica que las muestras obtenidas por estado sólido presentaron un mejor crecimiento de cristales y menor cantidad de defectos en la estructura cristalina. Como es bien sabido, los defectos pueden actuar como centros de recombinación disminuyendo la posibilidad de que las cargas participen en las reacciones redox y reduzcan la eficiencia fotocatalítica. De acuerdo con los resultados observados, los materiales obtenidos por la reacción de estado sólido fueron los que presentaron mayor cristalinidad, las mejores propiedades de transporte de carga y una menor recombinación. Esto fue corroborado por los análisis de fotoluminiscencia y las mediciones fotoelectroquímicas, discutidas anteriormente.



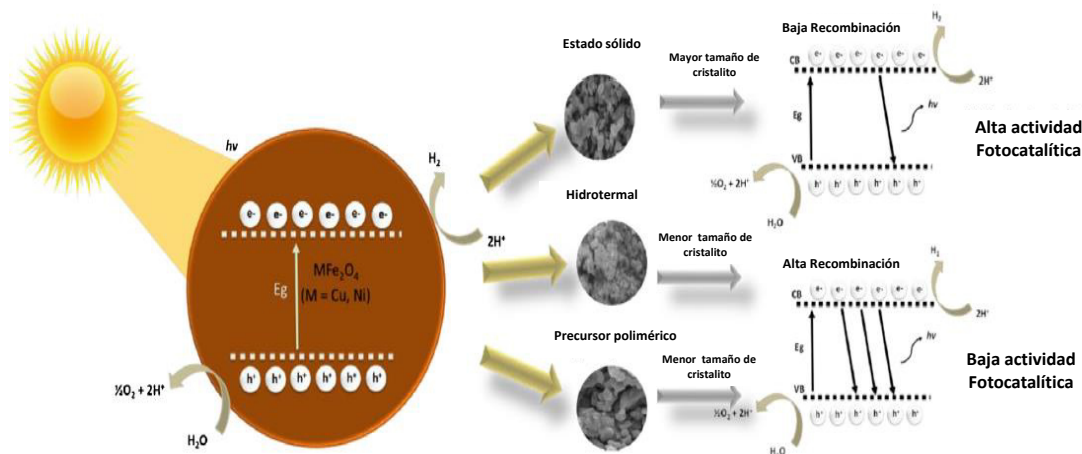
**Figura 3.12** Efecto de las rutas de preparación sobre los fotocatalizadores de a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .



**Figura 3.13** Tasa de producción promedio de hidrógeno de los catalizadores de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

De acuerdo con las propiedades estudiadas de los materiales fotocatalizadores y su rendimiento fotocatalítico, se propone un mecanismo en la figura 3.14. Aquí se muestra que los materiales obtenidos por la reacción de estado sólido exhiben alta cristalinidad y baja recombinación de cargas, lo que conduce a una mayor actividad fotocatalítica, mientras que los materiales preparados por los métodos de hidrotermal y precursor polimérico presentan una baja cristalinidad y mayor recombinación, lo que reflejó una baja actividad fotocatalítica. Después del análisis integral de las propiedades fisicoquímicas de los materiales estudiados, se determinó que la reacción en estado sólido promueve una mayor cristalinidad en las muestras. A pesar de que los polvos obtenidos por los métodos de química suave mostraron áreas superficiales más altas, la cristalinidad se encontró como el principal factor que afecta el rendimiento fotocatalítico de los materiales.





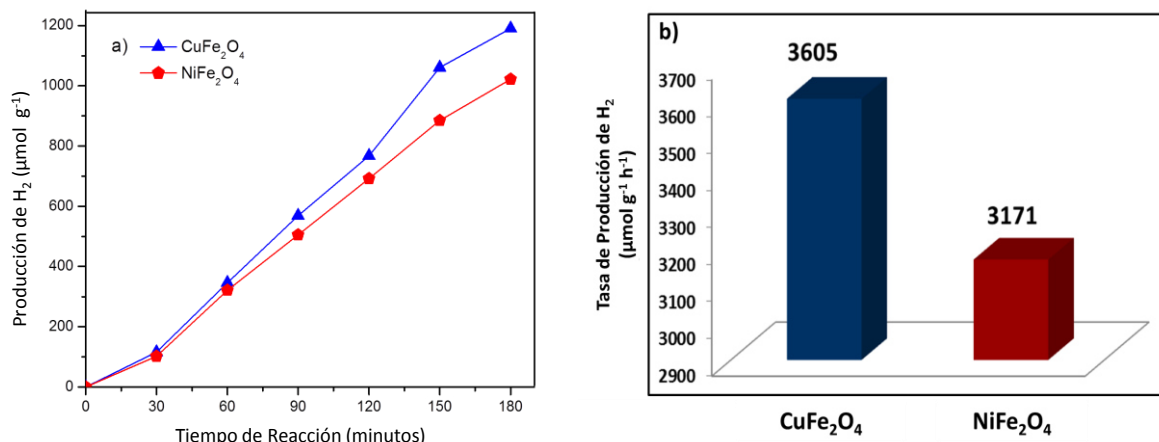
**Figura 3.14** Mecanismo propuesto de la evolución de  $H_2$  fotocatalítico sobre los polvos de  $CuFe_2O_4$  y  $NiFe_2O_4$  sintetizados por tres diferentes métodos.

El  $CuFe_2O_4$  exhibió una actividad más alta que el  $NiFe_2O_4$ , lo que se atribuyó al carácter más negativo de su banda de conducción, como se discutió en la sección de cálculo del diagrama de bandas. Todas las muestras exhibieron actividad sólo bajo luz UV (254 nm). Las muestras irradiadas a 365 nm y luz visible no mostraron respuesta, lo que se atribuyó a la presencia de estados energéticos por encima de la banda de conducción de los materiales, provocando su inactividad bajo radiación energética baja.

### 3.2.1 Efecto del uso de un agente de sacrificio

Se ha informado que las ferritas puras no pueden dividir fácilmente al agua en hidrógeno y oxígeno, en los sistemas de suspensión acuosa simple, debido a la recombinación no deseada del par hueco-electrón. Por lo tanto, los agentes de sacrificio se utilizan para prevenir este proceso [114]. Por esta razón, se estudió la actividad fotocatalítica de las ferritas de cobre y de níquel en presencia de una solución de  $Na_2SO_3$

0.25 M–0.35 M  $\text{Na}_2\text{S}$ . Para estos experimentos, se seleccionaron las muestras obtenidas por métodos de estado sólido. Los resultados se muestran en la figura 3.15.



**Figura 3.15** a) Evaluación del efecto del agente de sacrificio en la producción fotocatalítica de hidrógeno, b) tasa de producción de hidrógeno de los polvos en presencia de agente de sacrificio  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.25 M – 0.35  $\text{Na}_2\text{S}$ .

La producción de hidrógeno en presencia de un agente de sacrificio aumentó 10 veces para la espinela de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), lo que lleva a una tasa de evolución de  $3605 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Mientras para el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , la actividad aumentó hasta 19 veces, obteniendo una tasa de  $3171 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . El uso de la solución de 0.25  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  - 0.35  $\text{Na}_2\text{S}$  como agente de sacrificio conduce a la formación de compuestos intermedios (como tiosulfato, disulfuro, tetrasulfuro, azufre libre y radical hidroxilo) que se oxidan en lugar de agua, consumiendo los agujeros y dejando los electrones libres para realizar la reducción de agua, lo que reduce los fenómenos de recombinación y mejora la eficiencia fotocatalítica [114].

### 3.3 Caracterización de heteroestructuras $MFe_2O_4/Fe_2O_3$ (donde M = Cu, Ni)

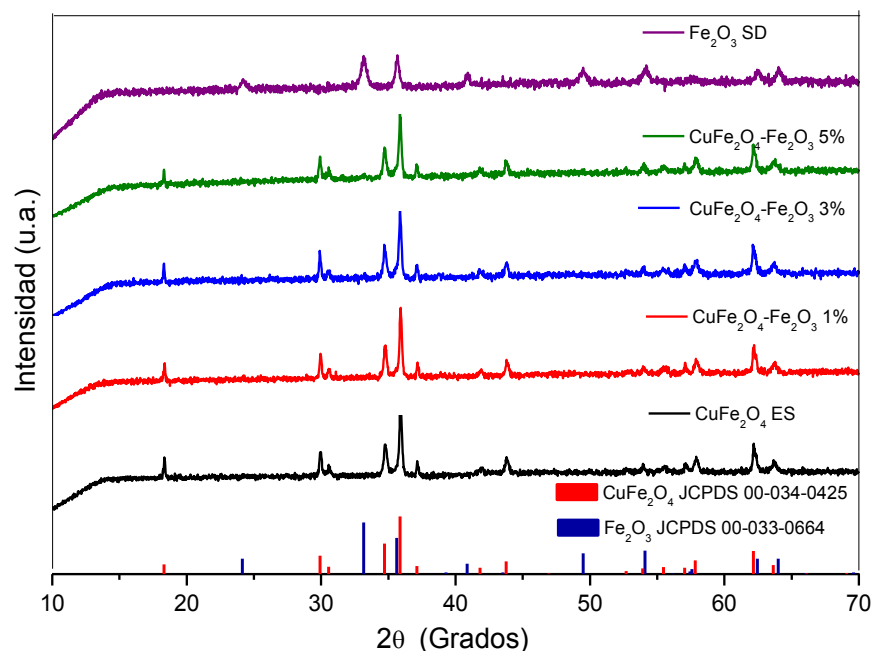
Con el objetivo de mejorar las propiedades fotocatalíticas de los ferratos de cobre y de níquel sintetizados por la ruta de estado sólido, se realizó la formación de heteroestructuras de tipo II, empleando el óxido de hierro sintetizado por el método “solvent deficient”, en diferentes proporciones (1, 3 y 5 %) combinándolo con los ferratos de cobre y níquel ( $CuFe_2O_4$  y  $NiFe_2O_4$ ) obtenidos por estado sólido. En seguida se presentan los resultados obtenidos.

#### **a) Difracción de Rayos X en polvos**

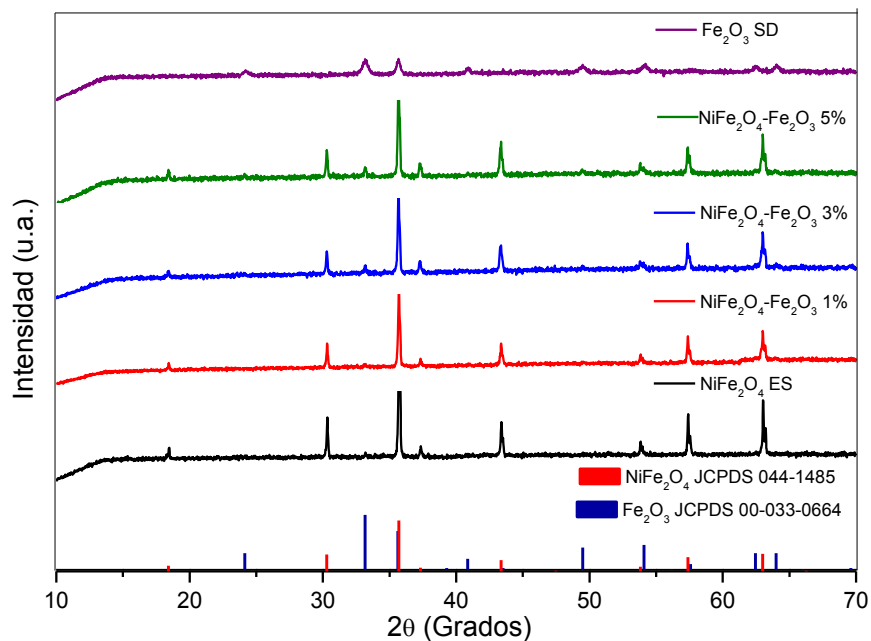
Los patrones DRX de los ferratos de cobre y de níquel modificados con óxido de hierro, se presentan en la figuras 3.16 y 3.17, al igual que los compuestos puros. Los picos de difracción del óxido de hierro corresponden con una estructura romboédrica y pueden ser indexados en la fase  $Fe_2O_3$  (JCPDS: 00-033-0664), mientras el ferrato de cobre corresponde a la fase tetragonal  $CuFe_2O_4$  (JCPDS: 00-034-0425) y el ferrato de níquel coincide con la fase cúbica  $NiFe_2O_4$  (JCPDS: 044-1485).

La posición y el ancho de los picos de los ferratos no se ven afectadas por la adición del óxido metálico, por lo que se puede decir, que la red cristalina de los ferratos no sufrió modificaciones. Únicamente se observa un ligero incremento en la intensidad del pico  $2\theta = 35.6^\circ$ , debido a la coincidencia de las reflexiones principales del  $Fe_2O_3$  con la de los ferratos. Sin embargo, no se aprecian señales correspondientes al óxido simple, lo cual puede deberse a que la cantidad añadida se encuentra en el límite de detección del

equipo, además de que es de menor cristalinidad, al ser sintetizado por un método de química suave.



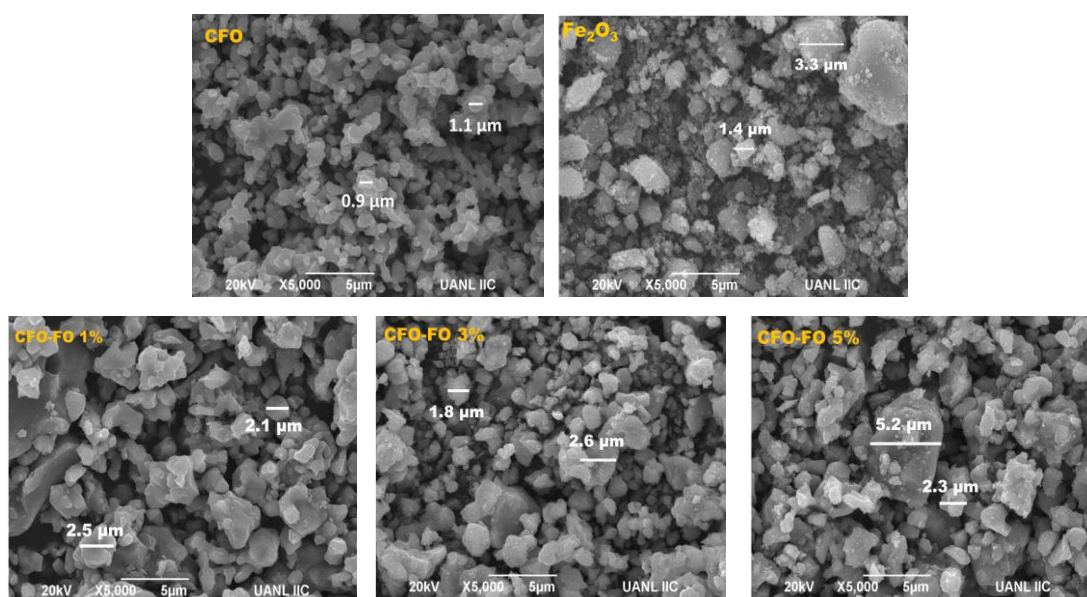
**Figura 3.16** Patrón DRX para los polvos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  modificados con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



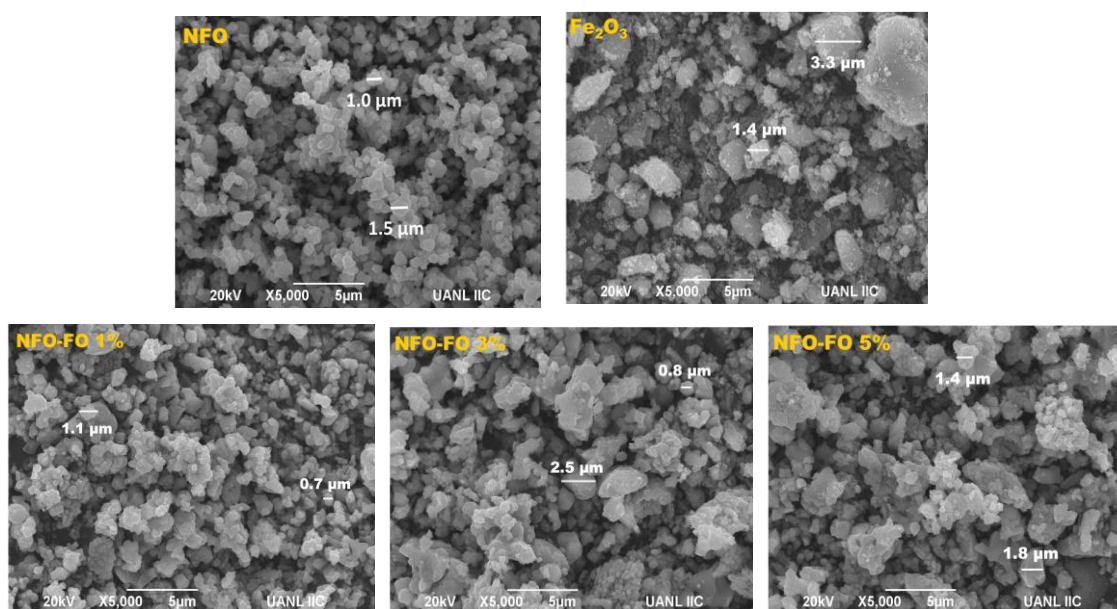
**Figura 3.17** Patrón DRX para los polvos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  modificados con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**b) Microscopía electrónica de barrido**

En las figuras 3.18 y 3.19 se muestran las micrografías de los compuestos puros de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como las micrografías de las heteroestructuras de tipo II de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , señaladas como CFO-FO Y NFO-FO, donde el óxido simple se encuentra en diferentes proporciones anteriormente señaladas. En términos generales, la morfología de los ferratos en forma de granos irregulares no se alteró con la adición de partículas de óxido de hierro. Sin embargo, el tamaño promedio de las partículas se incrementó conforme se aumentaba la cantidad del óxido de hierro sobre la superficie de los ferratos, observando partículas de hasta 5  $\mu\text{m}$  en la heteroestructura con mayor contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5 %), debido a que en el óxido simple sintetizado por el método de “solvent deficient” predominan partículas irregulares de mayor tamaño (de 1.5 a 3  $\mu\text{m}$  aproximadamente) que los ferratos puros, por lo que se espera una disminución de los sitios activos.



**Figura 3.18** Imágenes MEB para los polvos puros de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como las heteroestructuras formadas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.19** Imágenes MEB para los polvos puros de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como las heteroestructuras formadas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### c) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Los procesos fotocatalíticos que se llevan a cabo para la producción de hidrógeno a partir de agua, utilizando semiconductores, están directamente relacionados con las propiedades ópticas de estos materiales. En la tabla 3.4 se muestran los resultados del cálculo de la energía de banda prohibida de las heteroestructuras formadas, con ferratos de cobre y níquel combinados con óxido de hierro, mediante la técnica de composito particulado. A través de los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis.

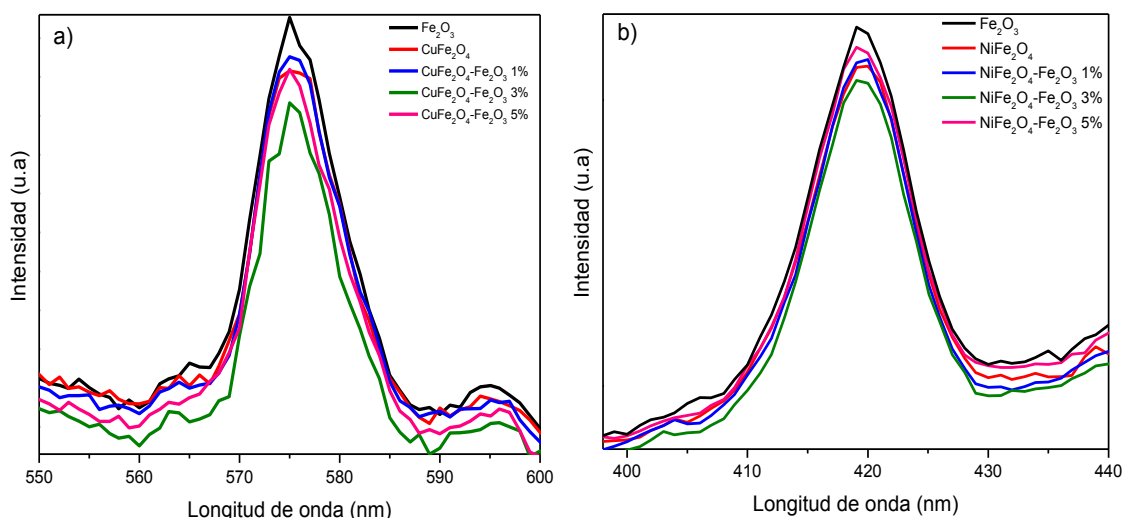
**Tabla 3.4** Resumen de los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Material Semiconductor	Energía de banda prohibida (eV)	Material Semiconductor	Energía de banda prohibida (eV)
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	1	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	1.7
CFO-FO 1%	1.1	NFO-FO 1%	1.7
CFO-FO 3%	1.2	NFO-FO 3%	1.75
CFO-FO 5%	1.25	NFO-FO 5%	1.75
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.9	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.9

Todos los materiales absorben, a longitudes de onda superiores a los 600 nm, por lo que sus intervalos de absorción van desde la región visible hasta la Infrarroja del espectro electromagnético. Con la adición de partículas de óxido metálico la energía de banda prohibida de los ferratos se incrementó ligeramente, aumentando su absorción en la región visible, debido a las características de absorción de los óxidos de metales de transición.

#### ***d) Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)***

Puesto que la emisión de fotoluminiscencia es el producto de la recombinación de portadores libres, este análisis se realiza para estudiar y comprender la trayectoria de los electrones y los huecos foto-generados. En la figura 3.20 se representan los espectros de fotoluminiscencia de las heteroestructuras de tipo II de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.20** Espectros de emisión de las heteroestructuras (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  excitadas a 254 nm.

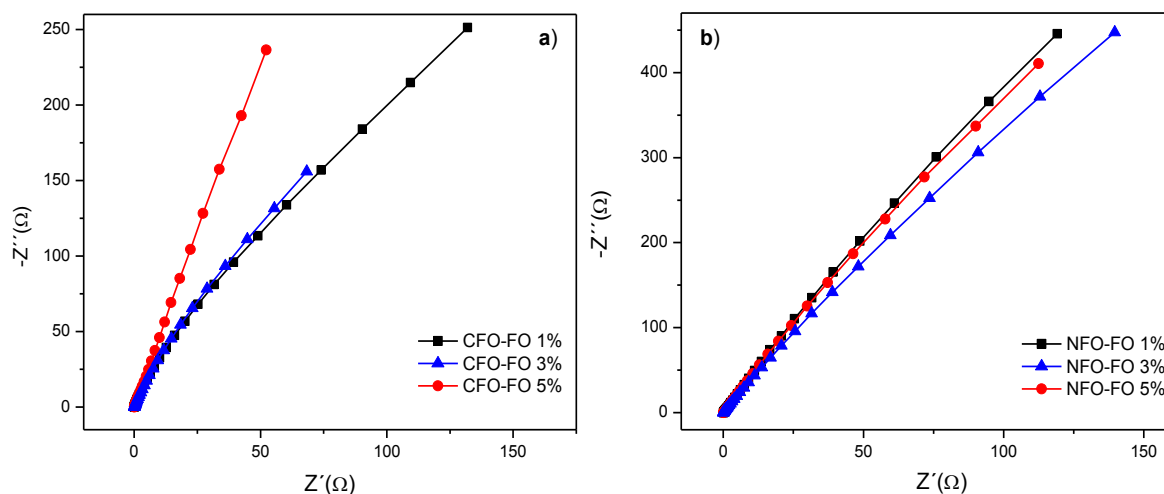
La intensidad del ferrato de cobre modificado varía de la siguiente manera:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CFO-FO 1\%} > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{CFO-FO 5\%} > \text{CFO-FO 3\%}$ , y para el de níquel:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{NFO-FO 5\%} > \text{NFO-FO 1\%} > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{NFO-FO 3\%}$ . Las heteroestructuras formadas con 3 % de óxido de hierro son las que presentan ligeramente una menor tasa de recombinación de electrones y huecos, atribuido a una eficiente separación de las cargas fotogeneradas, una menor tasa de recombinación está directamente asociada con una mayor actividad fotocatalítica.

### e) Caracterización Electroquímica

Los diagramas de Nyquist se construyeron a partir del análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La figura 3.21 muestra el arco capacitivo de cada una de las heteroestructuras  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-FO}$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ni}$ ), el cual está relacionado con la resistencia a la transferencia de cargas, todas las muestras presentan arcos semejantes entre ellas; sin



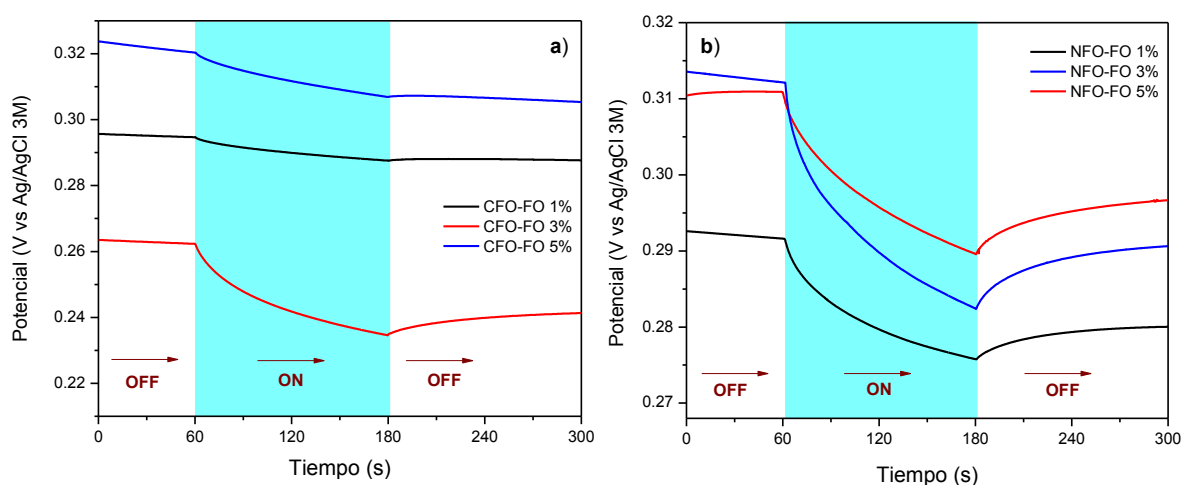
embargo, se puede decir que en el inciso a) la muestra con 5% de ZnO presenta el diámetro semicircular más alto, de tal manera que el valor de la resistencia de transferencia de carga para estas heteroestructuras está dada de la siguiente manera: CFO-FO 5% > CFO-FO 3% > CFO-FO 1%. Mientras que en el inciso b) se puede representar como sigue: NFO-FO 1% > CFO-FO 5% > CFO-FO 3%.



**Figura 3.21** Diagramas de Nyquist de las heteroestructuras a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Los análisis de potenciales de circuito abierto (OCP) proporcionan información sobre la interacción (proceso de transferencia de carga interfacial) bajo iluminación entre los ferratos y el óxido de hierro en las heteroestructuras. Las mediciones se llevaron a cabo en ausencia y presencia de luz UV- 254 nm. El efecto de la iluminación sobre el OCP en función del tiempo de las heteroestructuras sintetizadas se muestra en la figura 3.22. Cuando el electrodo de trabajo es iluminado, se observa una fuerte variación hacia valores negativos, indicando la naturaleza tipo n de las heteroestructuras. Luego se interrumpe la iluminación y el OCP recupera su valor en la oscuridad, pero de forma lenta,

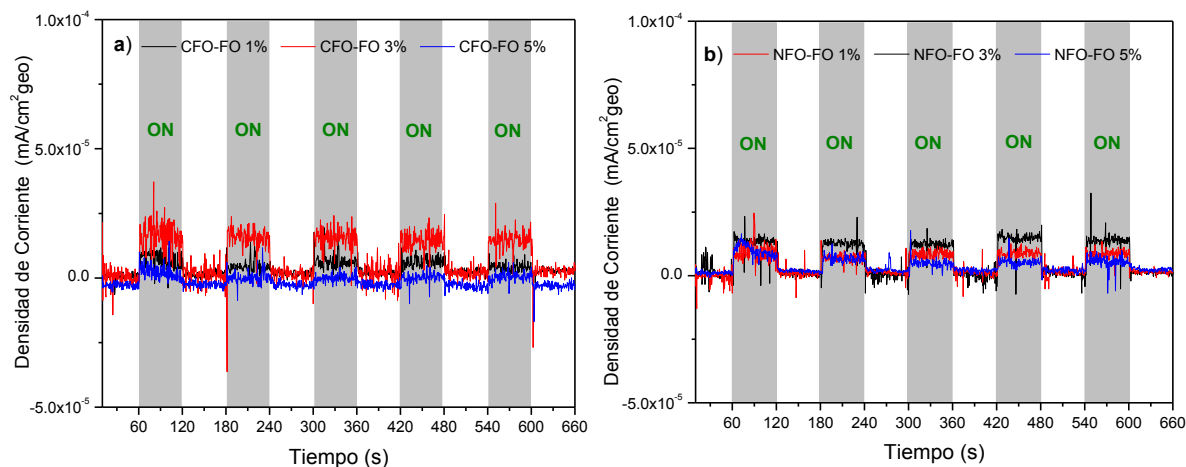
debido a la presencia de diferentes estados de energía presentes debajo de la banda de conducción de los materiales. Se puede apreciar que las heteroestructuras con un 3 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son las que presentan una mayor acumulación de electrones en la banda de conducción, lo que está relacionado con una mejor actividad fotocatalítica.



**Figura 3.22** Evolución en función del tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (OFF) y bajo radiación (ON) para las heteroestructuras a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Se llevaron a cabo pruebas fotoelectroquímicas usando el análisis de cronoamperometría, con la finalidad de determinar el mecanismo de separación de los pares hueco-electrón ( $h^+e^-$ ) de las heteroestructuras bajo radiación UV (254 nm). La figura 3.23 muestra los resultados para las heteroestructuras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y las de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  respectivamente. La respuesta de fotocorriente se midió en ciclos de activación/desactivación de 60 s. En general, se observa que cuando la luz UV se encendió, la fotocorriente de los fotoelectrodos aumentó y después de apagar la iluminación, el valor de la fotocorriente disminuyó. Del mismo modo, se aprecia que la fotocorriente catódica varía según el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la muestra, siendo la cantidad óptima para

las diferentes heteroestructuras 3 % en peso. Lo que sugiere una separación eficiente de las cargas fotogeneradas. Además de que se observa una respuesta buena y reproducible en todas las heteroestructuras durante esta prueba, lo que se puede interpretar como una alta estabilidad química de los materiales estudiados [115].

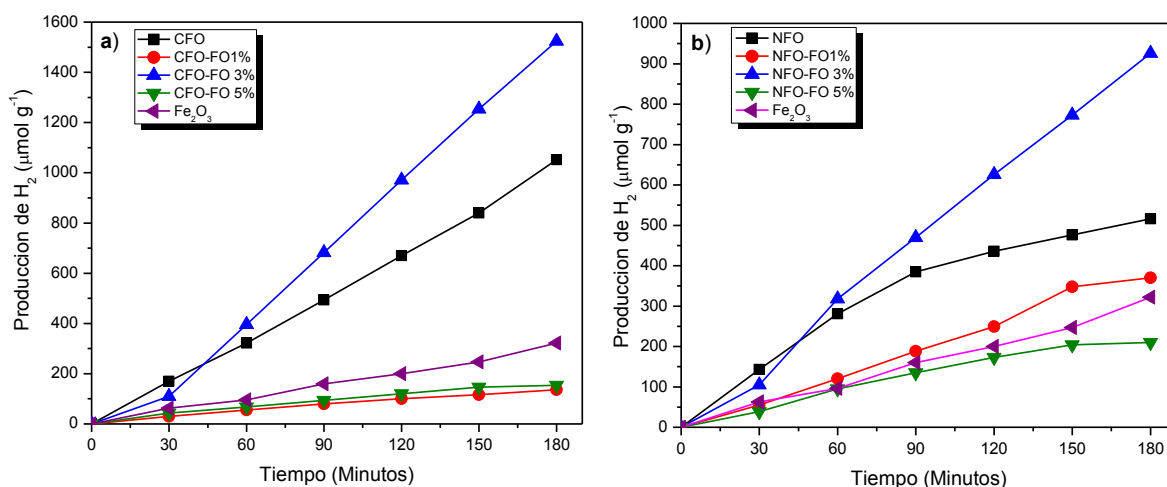


**Figura 3.23** Respuestas de fotocorriente para las heteroestructuras a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , evaluados bajo radiación UV (254 nm).

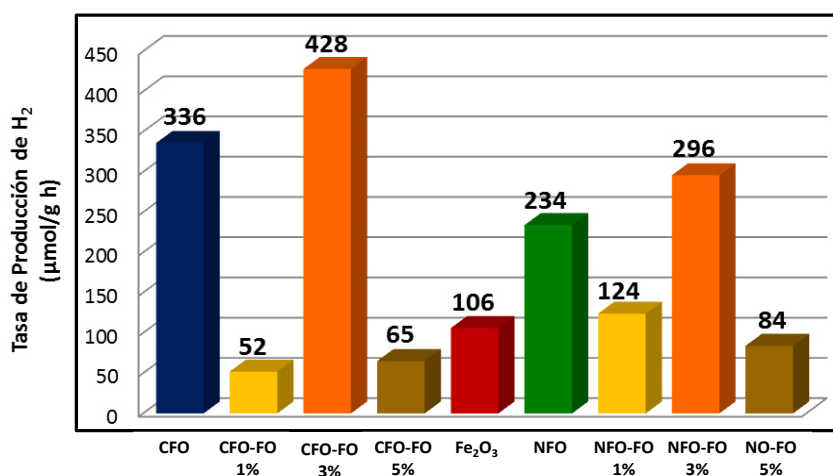
### 3.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Y $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la producción de hidrógeno.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras de ferrato de cobre y de níquel con óxido de hierro bajo radiación de luz UV se muestran en la figura 3.24 y su tasa de producción en la figura 3.25. Se puede apreciar que todos los materiales presentan una producción constante durante las 3 horas de reacción. Para ambos ferratos las actividades más altas se obtuvieron con las heteroestructuras formadas con un 3% de óxido de hierro, incrementando 1.3 veces la actividad de los ferratos de cobre y

de níquel puros; además de observar un incremento de 4 (CFO-FO 3%) y 2.8 (NFO-FO 3%) veces la actividad del óxido de hierro puro; atribuido principalmente a una mejora en el transporte y separación de las cargas, como se observó en los análisis de fotoluminiscencia y en las mediciones electroquímicas, así como una optimización en los potenciales termodinámicos para la oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$ , producto del adecuado acoplamiento de sus bandas de conducción y de valencia.



**Figura 3.24** Evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en la producción de  $\text{H}_2$ .



**Figura 3.25** Tasa de producción de las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3.5 Caracterización de heteroestructuras $MFe_2O_4/ZnO$ (donde $M = Cu, Ni$ )

Empleando la técnica de composito particulado, se formaron heteroestructuras de tipo II, uniendo los ferratos de cobre o de níquel ( $CuFe_2O_4$  y  $NiFe_2O_4$ ) sintetizados por estado sólido, con óxido de zinc ( $ZnO$ ), obtenido a partir del método hidrotermal, en diferentes proporciones (1, 3 y 5 %). Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

#### *a) Difracción de Rayos X en polvos*

En las figuras 3.26 y 3.27 se muestran los patrones DRX de los ferratos de cobre y de níquel modificados con óxido de zinc, así como los difractogramas de los polvos puros. Los patrones de difracción de las heteroestructuras revelan la estructura cristalina típica de los ferratos: una estructura tetragonal para el  $CuFe_2O_4$  (JCPDS: 034-0425) y una estructura cúbica para el  $NiFe_2O_4$  (JCPDS: 01-044-1485). Además, ambas figuras presentan las principales reflexiones distintivas de la fase hexagonal del  $ZnO$  (indexada en la tarjeta JCPDS: 01-089-1397), en  $2\theta = 31.7^\circ$ , sobre todo en las proporciones de 3 y 5 %.

Por lo anterior, se puede suponer que la red cristalina de los ferratos no tuvo cambios u alteraciones, ya que la posición e intensidad de los picos no se modificó por la adición del óxido de zinc.

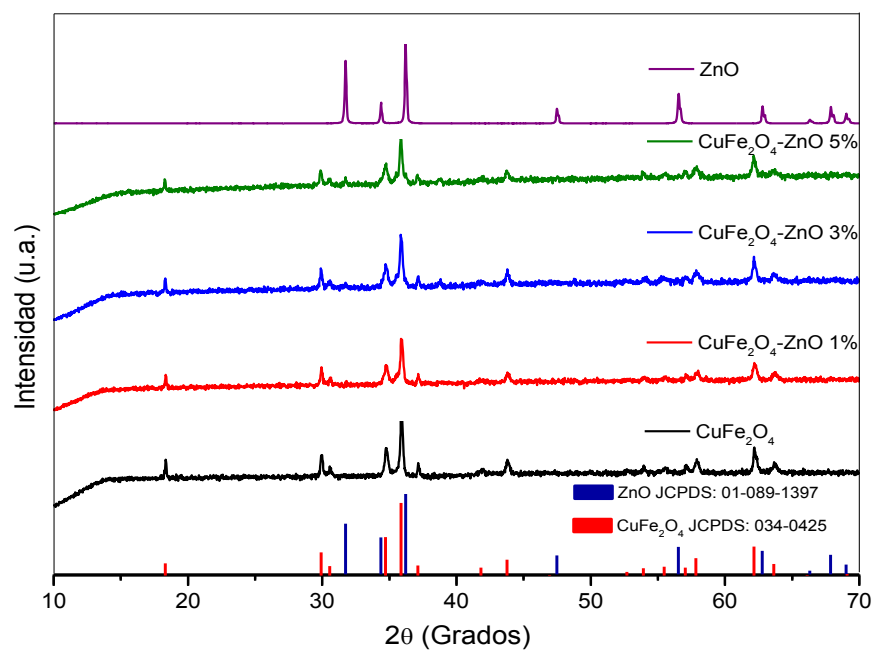


Figura 3.26 Patrón DRX para los polvos de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modificados con ZnO.

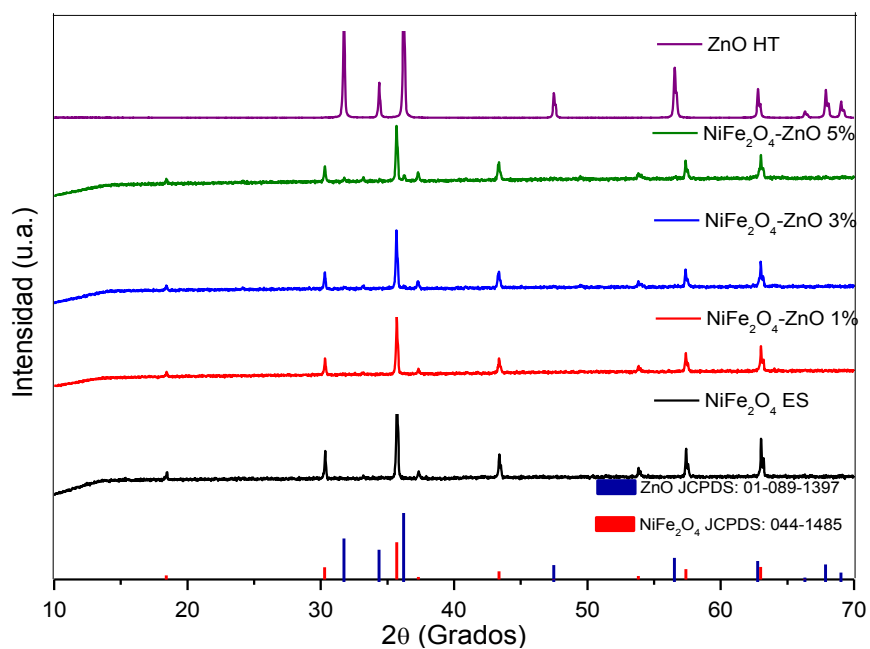
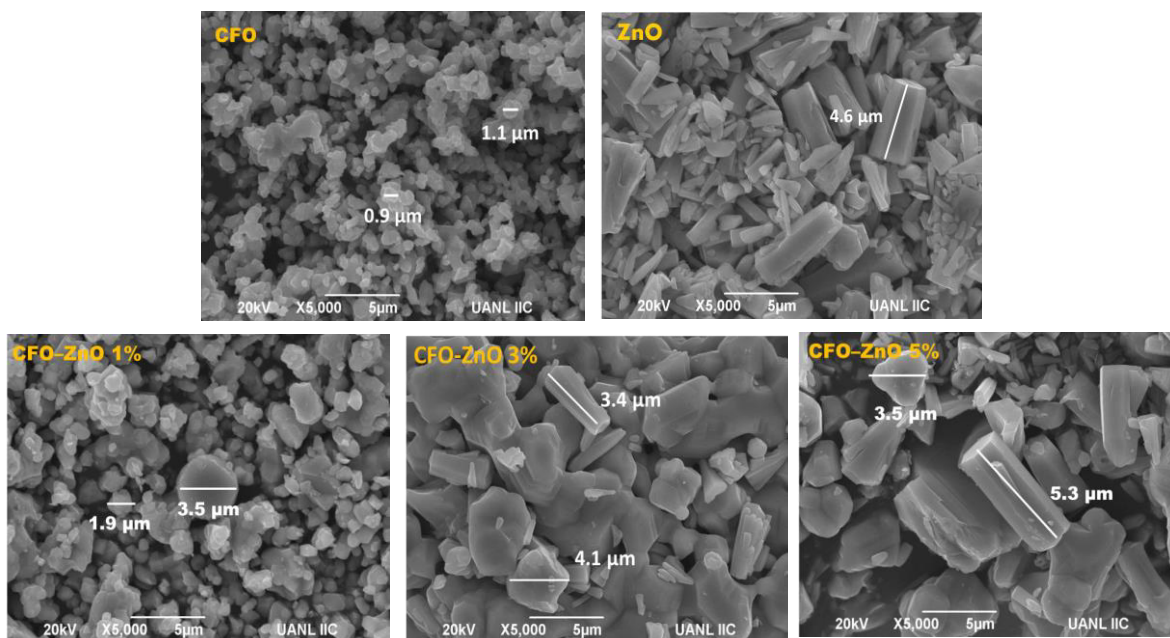


Figura 3.27 Patrón DRX para los polvos de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modificados con ZnO.

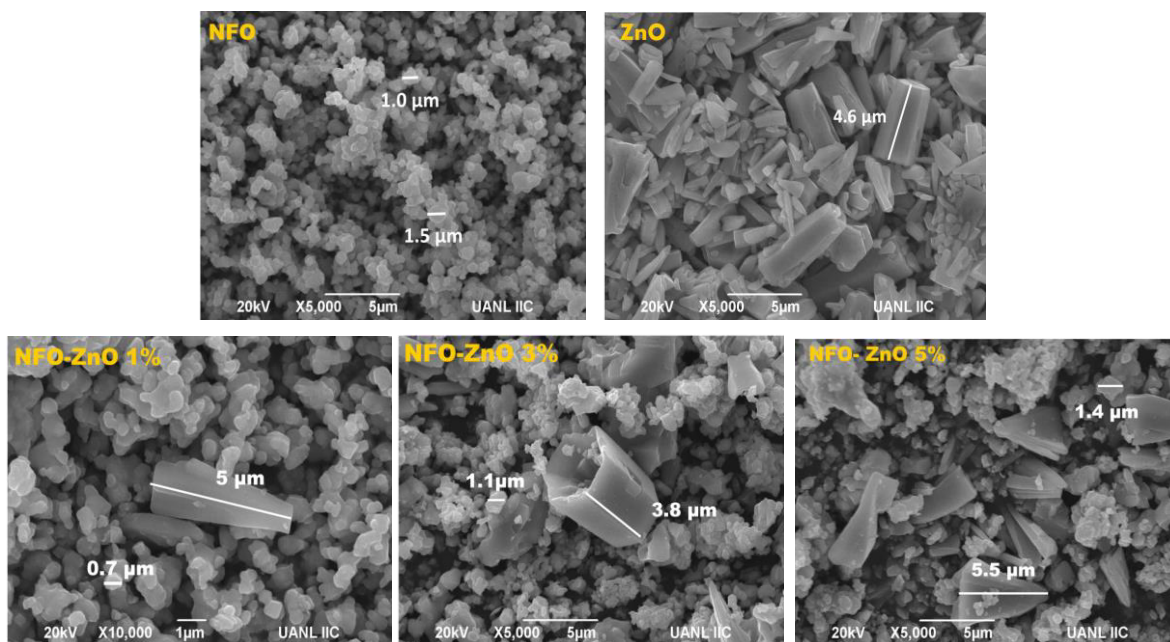
**b) Microscopía electrónica de barrido**

La morfología y la composición de los elementos para las heteroestructuras  $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  fueron analizadas por MEB. Las micrografías se muestran en las figuras 3.28 y 3.29, donde es posible observar que los polvos contienen partículas con diferentes formas.

De manera general, se observan partículas irregulares y aglomeradas con bordes de ramificaciones promedio de  $1\text{ }\mu\text{m}$  correspondientes a los ferratos de cobre y de níquel obtenidos a partir de la reacción de estado sólido. Por otro lado, en los polvos de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) vale la pena resaltar que la mayoría de las partículas presentan una morfología de barra hexagonal, que es una característica típica causada por un proceso particular de nucleación, crecimiento y cristalización, ampliamente reportado para las estructuras de  $\text{ZnO}$  [116-117]. Dichas partículas presentan diferentes longitudes y espesores, en todos los casos menores que  $4.5\text{ }\mu\text{m}$ . Como era de esperarse, en las micrografías se puede observar como la adición de 1 % de  $\text{ZnO}$  a la ferrita de cobre no muestra una diferencia notable en la distribución de partículas; sin embargo, se aprecia un cambio importante con la adición de  $\text{ZnO}$  al 3 %, un aumento de barras hexagonales, pero también la aglomeración y sinterización de las partículas del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  que forman placas. Y finalmente en la heteroestructura con 5 % de  $\text{ZnO}$  se aprecia una mayor cantidad de partículas hexagonales de  $\text{ZnO}$  dispersas sobre las placas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . No obstante, para el ferrato de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) la morfología inicial no se vio afectada con la adición de las diferentes concentraciones de  $\text{ZnO}$ .



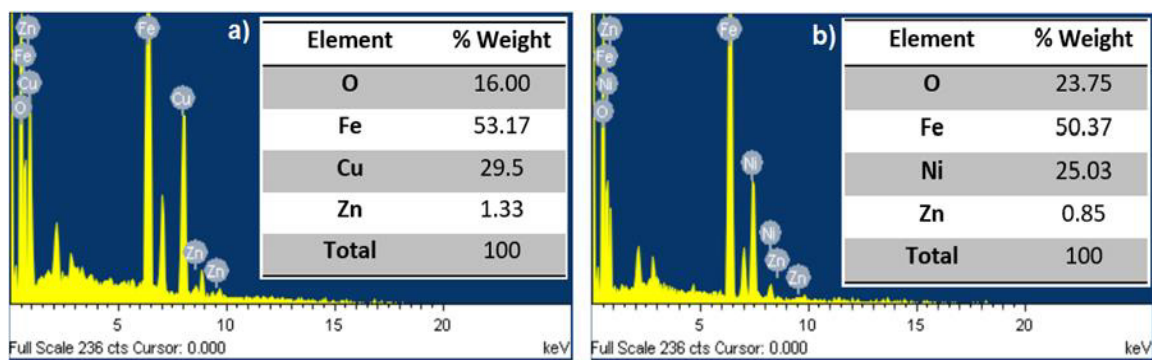
**Figura 3.28** Micrografías del de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$  puros, así como sus heteroestructuras formadas.



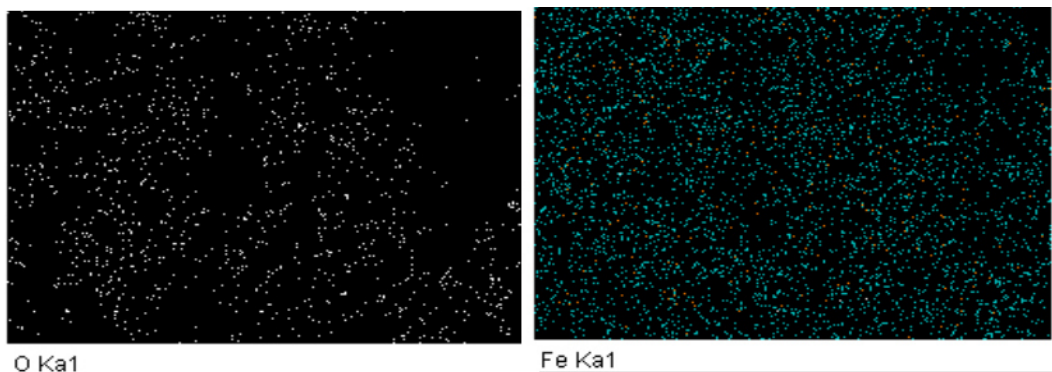
**Figura 3.29** Micrografías del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$  puros, así como sus heteroestructuras formadas.

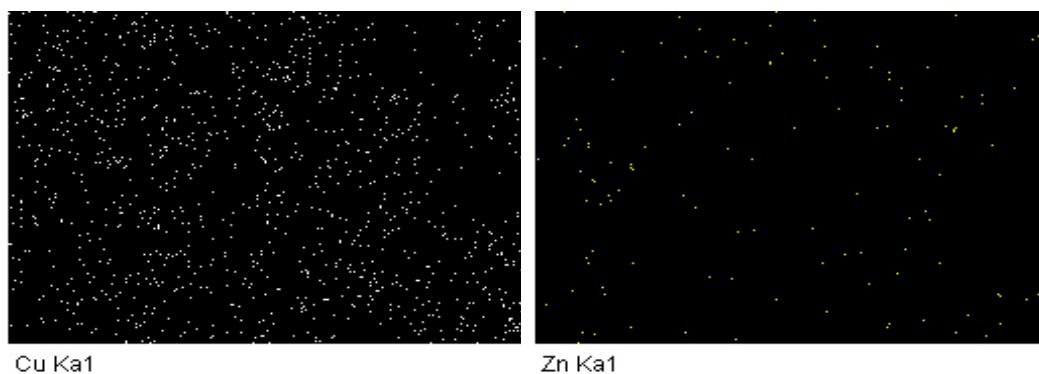


Adicionalmente, se realizó el análisis químico elemental (EDS) de las heteroestructuras con un 1% de óxido de zinc, la muestra con menor contenido de óxido de zinc. Los espectros se señalan en la figura 3.30, en ellos se observan los picos de los elementos Zn, Fe, O y Cu o Ni respectivamente. Estos resultados demuestran la presencia de ZnO en los polvos, que en la heteroestructura con 1 % no fue posible confirmar por DRX. Mientras el porcentaje en peso de Zn confirma una cantidad cercana al 1 % en peso, de acuerdo al resultado esperado. Además el mapeo de elementos de espectroscopia de rayos X (EDS) de energía dispersa muestra claramente los elementos de Zn, Fe, O y Cu o Ni, distribuidos uniformemente en las heteroestructuras de  $M\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ , figura 3.31 y 3.32.

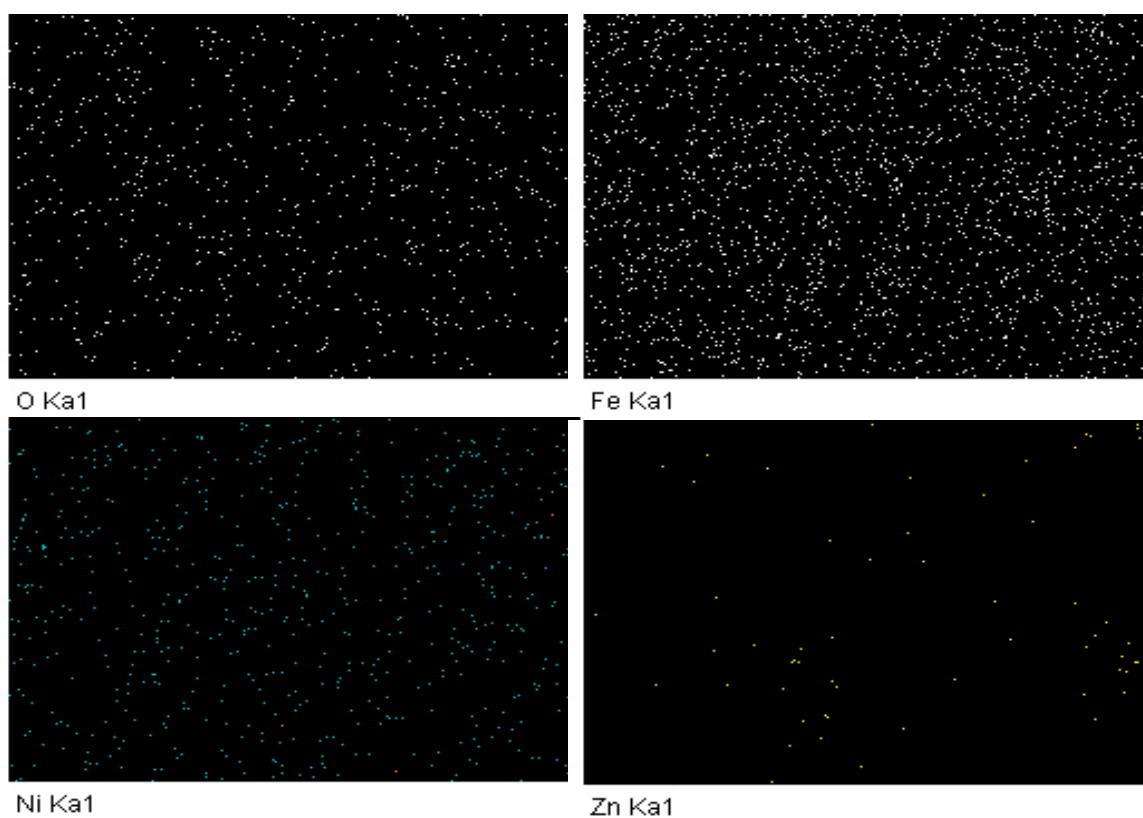


**Figura 3.30** Espectro EDS de las heteroestructuras a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  1% y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  1%.





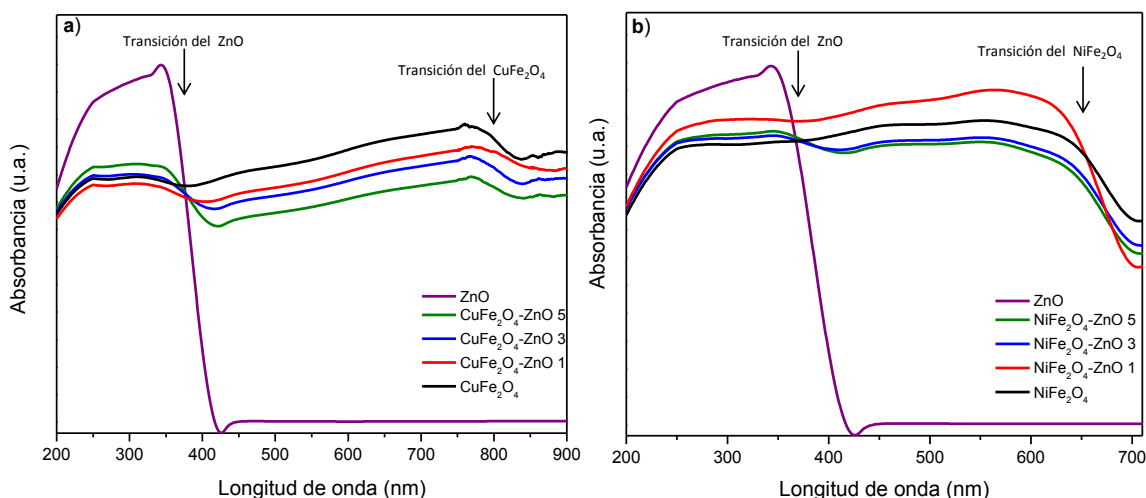
**Figura 3.31** Mapeo de elementos EDS de la heteroestructura CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 1%.



**Figura 3.32** Mapeo de elementos EDS de la heteroestructura NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 1%.

### c) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Las propiedades ópticas de las heteroestructuras  $M\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) fueron detectadas por UV-Vis. De acuerdo con los espectros de absorción que se presentan en la figura 3.33, todas las heteroestructuras presentan fuerte absorción en la región visible del espectro electromagnético y una débil absorción en la región de luz ultravioleta, lo que señala que son materiales prospecto para ser empleados en fotocatalisis bajo radiación visible.



**Figura 3.33** Espectros de absorción Uv-Vis de las heteroestructuras a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .

En la imagen se observa una banda de absorción de alrededor de 350 nm, correspondiente a la transición de banda electrónica del ZnO. Los valores de energía de banda prohibida  $E_g$ , se calcularon aplicando la ecuación de Kubelka-Munk, los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3.5. El  $E_g$  calculado del ZnO empleado para la formación de las heteroestructuras es 3.0 eV. Mientras los ferratos de cobre y de níquel ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) exhiben espectros de absorción continua en el intervalo de 200-750 nm y 200-

630 nm respectivamente, lo que corresponde con el característico color marrón oscuro de los polvos. Por otro lado, en las heteroestructuras se observan dos principales bandas de absorción. La primera corresponde al ZnO y la segunda a los ferratos. Considerando que los ferratos metálicos son el componente mayoritario de las heteroestructuras, se empleó la segunda transición para el cálculo de la banda de energía prohibida, los resultados se resumen en la tabla 3.5. Aquí se puede destacar que la presencia de ZnO causó un aumento en la absorción en la región UV. Mientras en la región visible no se observaron cambios significativos. Por lo tanto los valores de banda prohibida en las heteroestructuras no se vieron alterados significativamente en comparación con la energía de banda prohibida de los ferratos puros.

**Tabla 3.5** Resumen de los valores de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para las heteroestructuras  $MFe_2O_4$ -ZnO ( $M$ =Cu, Ni).

Material Semiconductor	Energía de banda prohibida $E_g$ (eV)	Material Semiconductor	Energía de banda prohibida $E_g$ (eV)
$CuFe_2O_4$	1.2	$NiFe_2O_4$	1.6
CFO-ZnO 1%	1.1	NFO-ZnO 1%	1.6
CFO-ZnO 3%	1.1	NFO-ZnO 3%	1.6
CFO-ZnO 5%	1.1	NFO-ZnO 5%	1.6
ZnO	3.0		

#### **d) Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)**

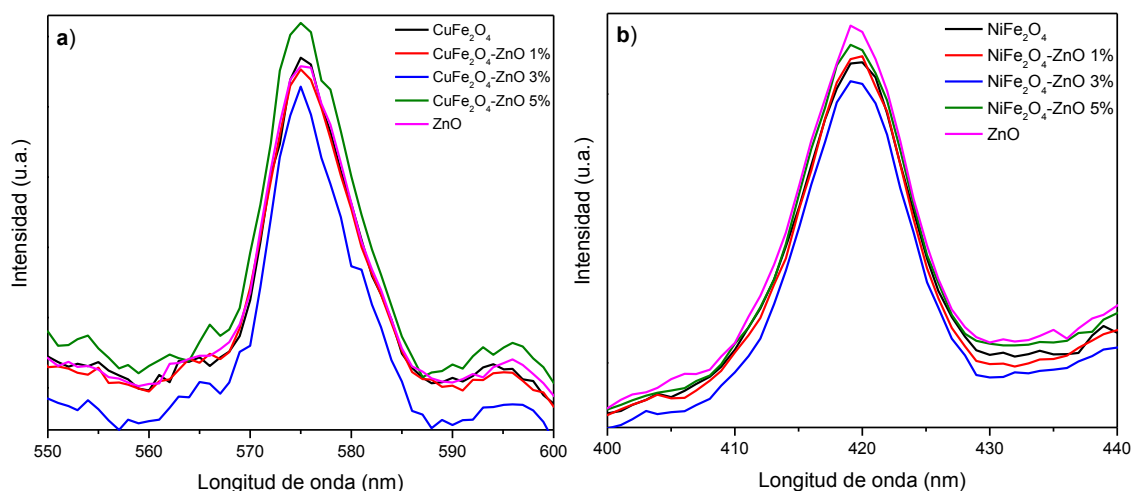
El análisis de fotoluminiscencia se emplea para investigar las eficiencias de migración, transferencia y separación de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) fotogenerados en materiales semiconductores. En los materiales fotocatalizadores, la absorción de un fotón

puede generar un par hueco-electrón ( $h^+e^-$ ), que resulta de la promoción de un electrón desde la banda de conducción a la banda de valencia. Cuando el electrón regresa a la banda de valencia y se recombina con el hueco, la energía se libera en forma de un fotón (emisión de luz), que puede estudiarse mediante un análisis de fotoluminiscencia [118]. Por lo tanto, la tasa de recombinación está relacionada con la intensidad PL. Si el material exhibe alta recombinación, se reduce el número de cargas fotogeneradas disponibles para participar en las reacciones redox con las especies adsorbidas en la superficie y la fotoactividad global del material.

La figura 3.34 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ , usando una longitud de onda de excitación de 254 nm. En estos espectros, se observan los picos centrados a 575 nm y 420 nm para las heteroestructuras, respectivamente. El espectro demostró que la recombinación de los ferratos metálicos puros se reduce con la incorporación de una cantidad óptima de ZnO (3%), mostrando una menor emisión de PL. Se sugiere que estos materiales tengan la mayor eficiencia en la separación de cargas, asociada con una mejor actividad fotocatalítica.

Con base en esto, se propone que los electrones generados ( $e^-$ ) en los ferratos se transfieren a la banda de conducción del ZnO, mientras los huecos ( $h^+$ ) en el ZnO, se desplazan a la banda de valencia de los ferratos metálicos, promoviendo la separación de los pares hueco-electrón, reduciendo la recombinación y la intensidad PL. Cuando se usa

una cantidad diferente de ZnO (1 y 5%), la recombinación es más alta que los ferratos puros. Lo cual podría atribuirse a un acoplamiento inapropiado de las partículas de ZnO sobre los ferratos metálicos, que impide un adecuado transporte de cargas y las partículas actúan como centros de recombinación, reduciendo la fotoactividad del material.



**Figura 3.34** Espectros de emisión de las heteroestructuras a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO y b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO.

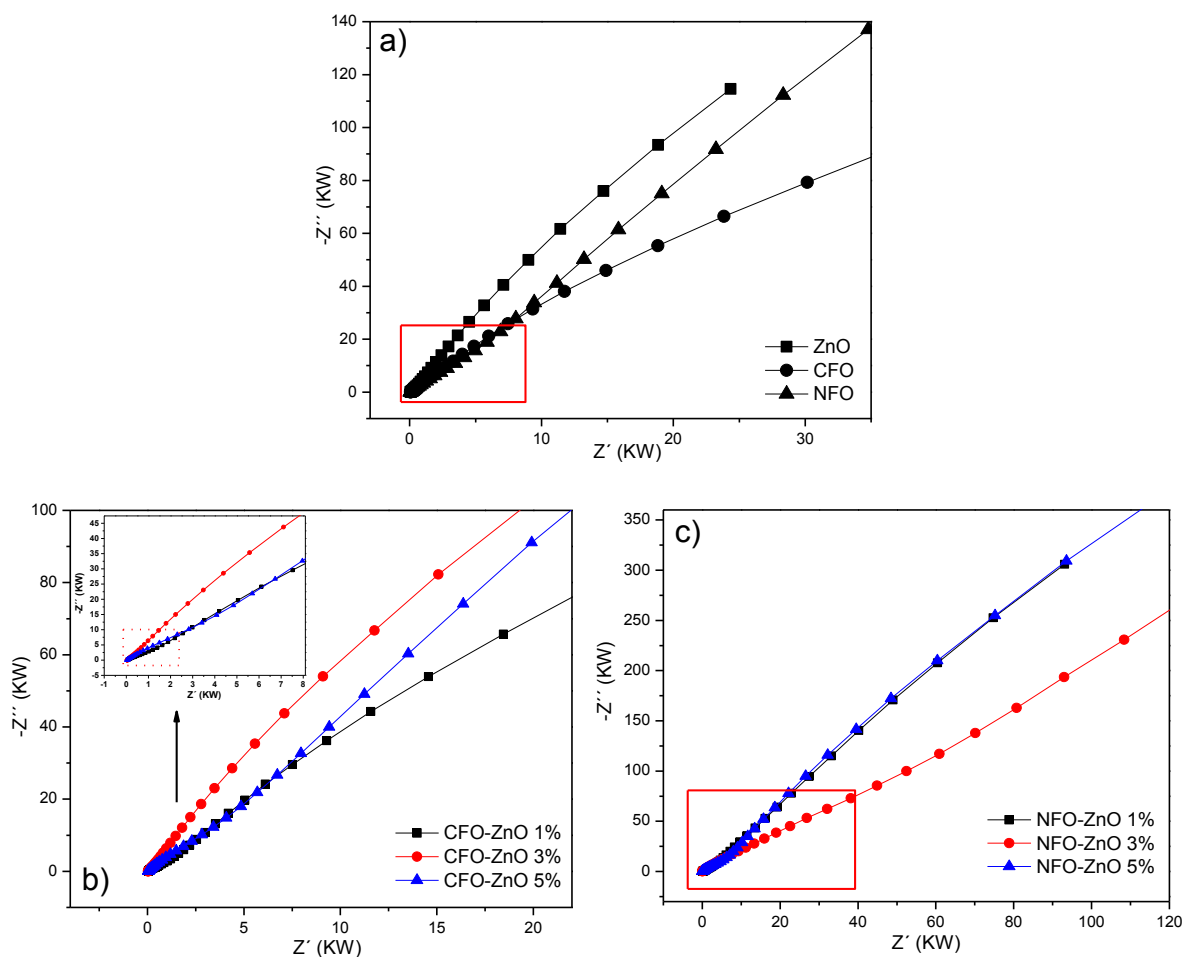
### e) Caracterización electroquímica

Se realizaron evaluaciones electroquímicas para los compuestos puros, así como para las heteroestructuras MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO, con la finalidad de estudiar las reacciones redox implicadas en la superficie-interfaz del medio acuoso, así como para comprender los procesos de transferencia de carga analizando el efecto de la iluminación en la respuesta fotocatalítica de los materiales mencionados.

La figura 3.35 presenta los diagramas de Nyquist para las muestras analizadas, los cuales representan semicírculos capacitivos, cuyo diámetro está relacionado con la resistencia de transferencia de carga. Sin embargo, se debe considerar que la película

delgada de los materiales fotocatalíticos revestida en el electrodo vítreo representa un sistema compuesto por un circuito con una interfaz de electrodo [119]. En el inciso a) se muestran los diagramas para el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$ , resaltando que el  $\text{ZnO}$  presenta el diámetro semicircular más alto y la pendiente disfuncional, de tal manera que el valor de la resistencia de transferencia de carga para estos materiales está dada de la siguiente manera:  $\text{ZnO} > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

En cuanto a las heteroestructuras, en la figura 3.35 b) se observan las gráficas de Nyquist para las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  (1, 3 y 5%), se puede apreciar como a pesar de que la muestra con un 3% de óxido de zinc presenta la mayor pendiente difusiva, no es posible encontrar una señal clara de la capacitancia de doble capa para este material. De esta manera incluso las pendientes pequeñas para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  1 y 5% podrían representar una menor resistencia de transferencia de carga. La impedancia total para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  3% puede interpretarse como un proceso estacionario constante relacionado con una instalación para presentar una alta eficiencia de separación del par hueco-electrón. Finalmente, de la Figura 3.35 c), se puede observar que los elementos resistivos, tanto capacitivos como difusivos, son los más bajos para  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  3%, que puede ser un parámetro importante para explicar una resistencia a la transferencia de carga y, por lo tanto, una alta actividad fotocatalítica.



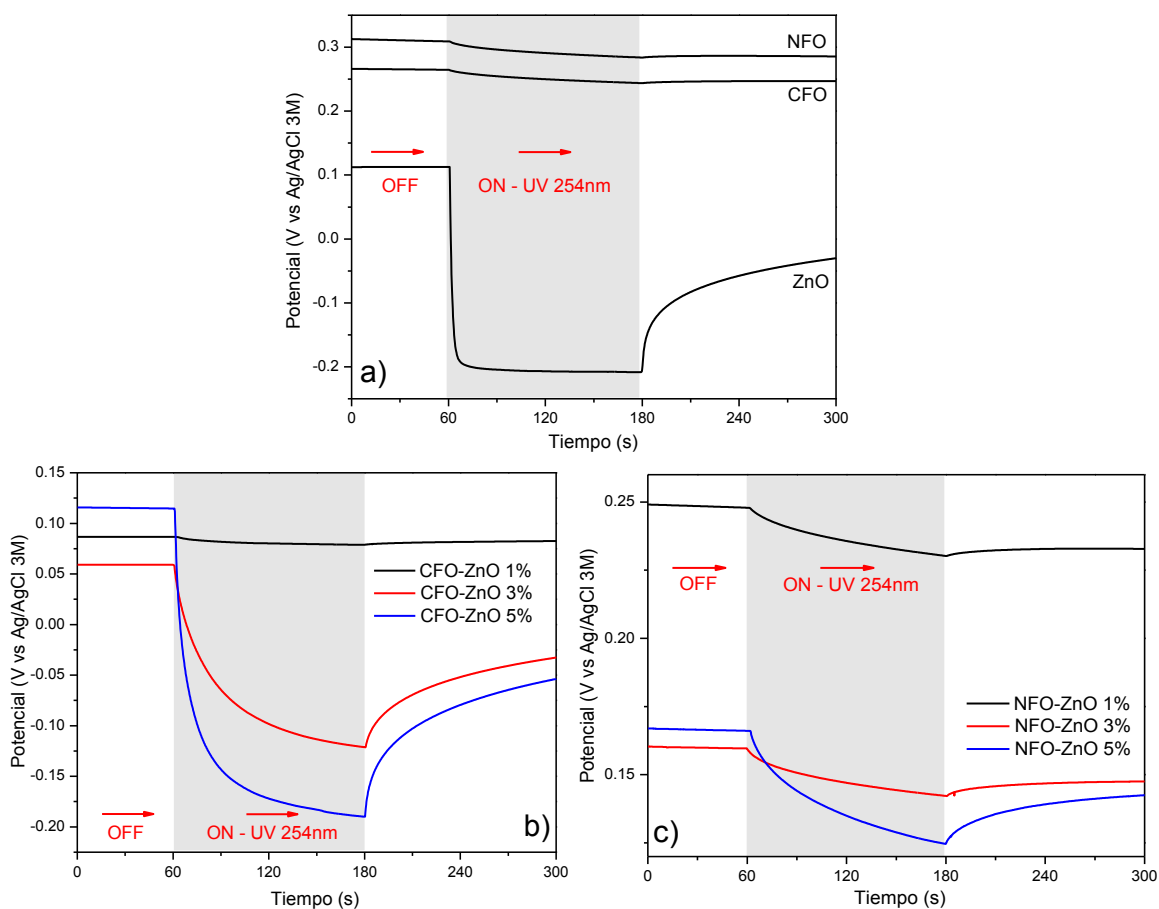
**Figura 3.35** Diagramas de Nyquist de a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$  simples, b) heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  y c) heteroestructuras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .

El efecto de la iluminación en el OCP, como una función del tiempo para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$  se muestra en la Figura 3.36 a). Para todos los materiales, el valor de OCP en la oscuridad se rige por la interacción de la interfaz película/solución; al iluminar materiales, el OCP comienza a cargar hacia valores más negativos, en todos los materiales estudiados, este comportamiento es típico de los semiconductores de tipo n y se asocia con la acumulación de electrones en la banda de conducción y los estados de energía que se encuentran a continuación [104].



En la gráfica se puede observar una notable diferencia entre ZnO y las ferritas. El ZnO presenta un valor de OCP más bajo, pero también bajo iluminación el potencial cambió repentinamente hacia un valor más negativo, donde se estabiliza. Este efecto se puede atribuir a la constante y alta estabilidad del proceso de acumulación de electrones. Por otro lado, la variación OCP para ferratos metálicos no es tan visible como ZnO y disminuye gradualmente en función del tiempo, lo que indica una separación y acumulación continua, pero también un menor número de electrones. Cuando se interrumpió la iluminación, el OCP de estos tres materiales cambió ligeramente hacia valores menos negativos. Este comportamiento demuestra la estabilidad del proceso de acumulación de electrones.

En cuanto a las heteroestructuras, éstas presentan un comportamiento electrocatalítico similar en función del ZnO añadido a la estructura primaria (1, 3 y 5%). Como se puede observar en las Figuras 3.36 b) y 3.36 c), el cambio del valor de OCP es más obvio para las heteroestructuras que contienen una mayor cantidad de ZnO; adicionalmente, la estabilidad del potencial bajo iluminación no es tan estable como el ZnO puro, que indica una interacción mixta característica de una heteroestructura típica [48].

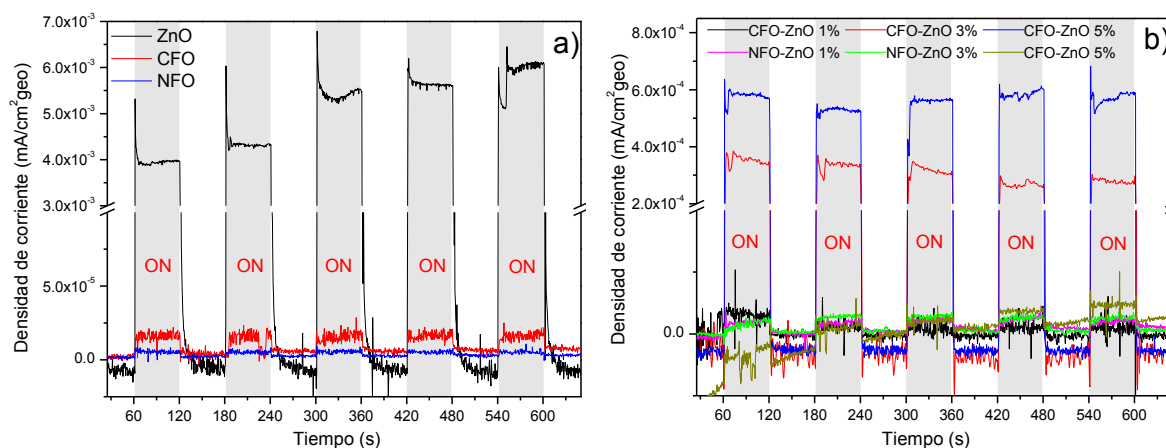


**Figura 3.36** Evolución en función del tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (Off) y bajo radiación UV (On), a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$  puros, b) heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ – $\text{ZnO}$  y c) heteroestructuras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ – $\text{ZnO}$  en OCP frente a  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  3 M.

Para obtener información sobre los procesos de recombinación de carga que tienen lugar en los materiales estudiados en este trabajo, se realizaron pruebas transitorias de fotocorriente, para registrar la respuesta de la actividad fotocatalítica y la estabilidad parcial. La Figura 3.37 a) muestra los resultados para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$  puros, en OCP y bajo irradiación UV (254 nm). Es evidente que el  $\text{ZnO}$  presenta una fotocorriente mucho más alta en condiciones de iluminación que  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Con respecto a estos dos últimos materiales, el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  presentó una mayor fotocorriente que el

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Independientemente de la intensidad de la fotocorriente generada. Se puede señalar que todos los materiales mostraron una respuesta fotocatalítica eficiente, ya que generaron y eliminaron la fotocorriente en muy poco tiempo.

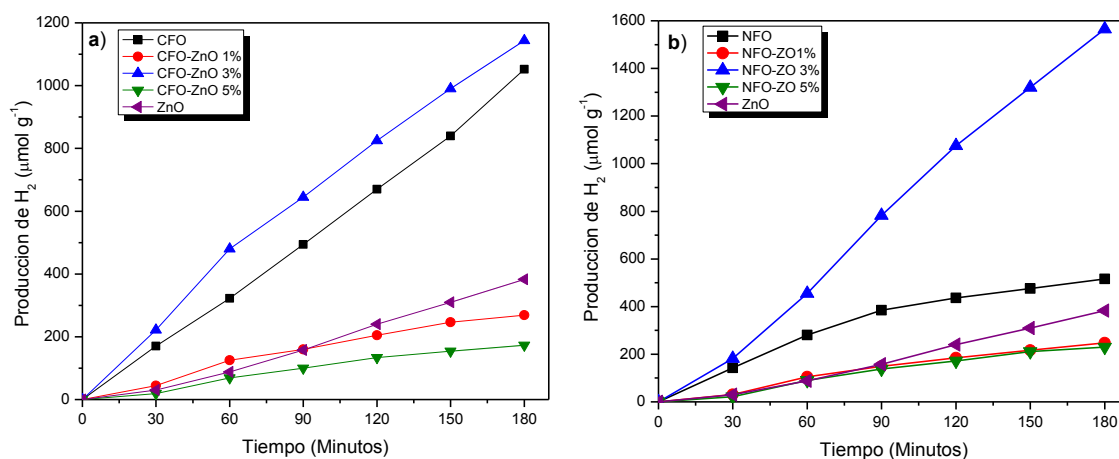
Hablando de las heteroestructuras MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO (M = Cu y Ni) en la Figura 3.37 b), se observa que los fotocatalizadores NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO presentaron una respuesta fotocorriente moderada pero constante, que aumenta ligeramente por la concentración de ZnO. De forma similar, las heteroestructuras de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO muestran este patrón creciente de fotocorriente como una función del aumento de ZnO; sin embargo, para CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 3 y 5%, la fotocorriente generada bajo la lámpara UV excede el intervalo de valores presentados por el resto de heteroestructuras en un orden de magnitud en la densidad de corriente. De esta manera, debido a una alta población de electrones, en comparación con la deficiencia de agujeros, la mayoría de los portadores de carga migran del electrodo de trabajo al electrodo contador, generando una fotocorriente oxidativa y confirmando el comportamiento de tipo n para MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cu y Ni) + fotocatalizadores de ZnO, siendo los materiales de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO los que presentaron la mejor separación de carga fotoinducida rápida y la inhibición de la recombinación inducida por una mejor eficacia de separación de ZnO. La mejora de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras se atribuye a la mayor eficiencia de separación de pares electrón-agujero causada por la rápida separación de carga fotoinducida y la inhibición de la recombinación de pares electrón-agujero, aumentando el número de agujeros en el fotocatalizador respuesta de oxidación [120].



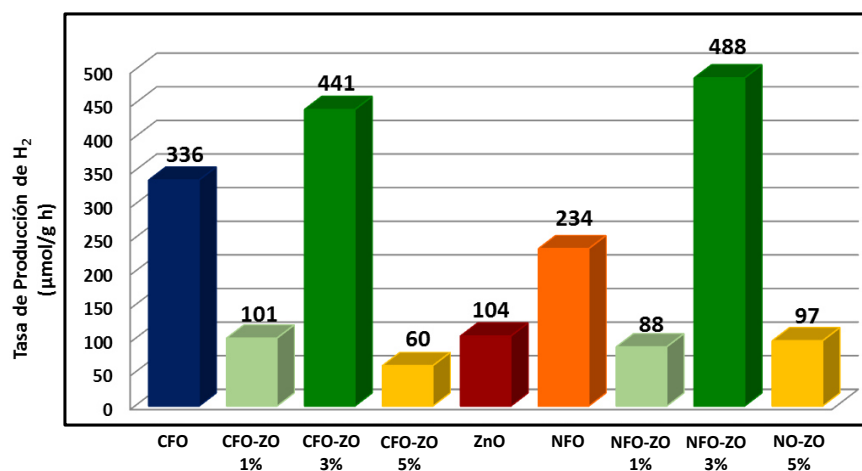
**Figura 3.37** Gráficas de respuesta a la fotocorriente para a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$  puros, b) heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  en OCP frente a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  3M, y evaluado bajo radiación de luz UV (254 nm).

### 3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ en la producción de hidrógeno.

La actividad fotocatalítica de las heteroestructuras preparadas se evaluó para la evolución de hidrógeno a partir de la división de agua bajo luz UV, en ausencia de agentes de sacrificio. Los resultados de la fotoactividad se muestran en la figura 3.38. La evolución del hidrógeno en función del tiempo muestra un comportamiento lineal, indicativo de una producción constante durante el tiempo de reacción. En la figura 3.39, se presenta el resumen de la actividad fotocatalítica de las muestras. Las heteroestructuras preparadas con un 3% de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) mostraron las mayores eficiencias para la producción de hidrógeno, en comparación con los fotocatalizadores puros y las otras heteroestructuras. La actividad del ferrato de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) aumentó 1.3 veces en las heteroestructuras, mientras que en el caso del ferrato de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) se observó un incremento de 2.1 veces.



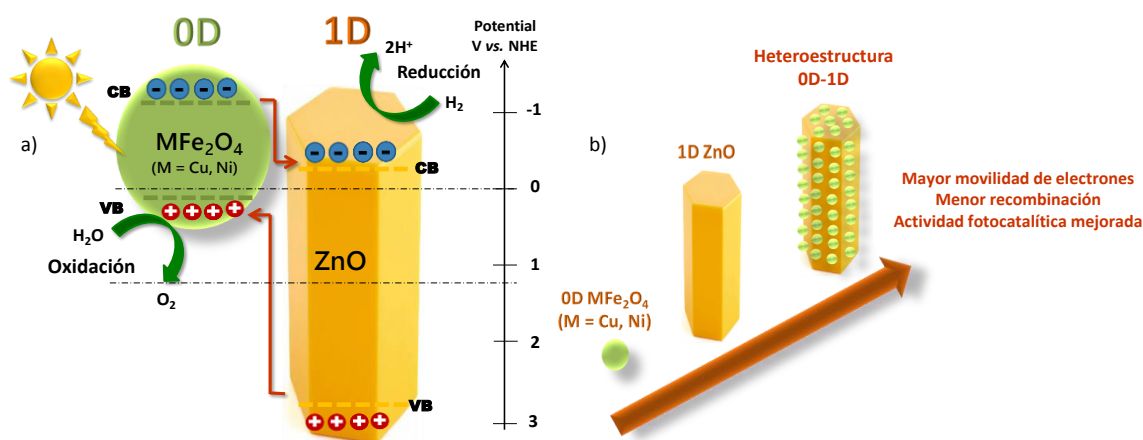
**Figura 3.38** Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando heteroestructuras de tipo II a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO y b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO.



**Figura 3.39** Tasa de producción de hidrógeno de las heteroestructuras CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO.

La mejora en la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras con un 3% de ZnO se atribuye a la recombinación reducida de los portadores de cargas, debido a una transferencia eficiente de electrones (e<sup>-</sup>) de la banda de conducción del ferrato metálico a la banda de conducción del ZnO, como se observó en los análisis de fotoluminiscencia y en las mediciones electroquímicas. Mientras la migración de los huecos (h<sup>+</sup>) ocurre desde la banda de valencia del óxido de zinc, hasta la banda de valencia del ferrato metálico, como

se representa en la figura 3.40. La transferencia eficiente de las cargas fotogeneradas en la interfaz de los semiconductores se adjudica a un acoplamiento electrónico adecuado de las bandas de los semiconductores. Además, la heteroestructura formada entre las partículas de 0 dimensión de los ferratos y las estructuras piramidales 1D del ZnO promueve un transporte de carga eficiente en las reacciones redox, lo que mejora la eficiencia fotocatalítica [121].



**Figura 3.40** Esquema del mecanismo propuesto para la producción fotocatalítica de hidrógeno en las heteroestructuras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnO}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ).

La estabilidad de las heteroestructuras se corroboró a través de las pruebas electroquímicas, la heteroestructura con un 3% de  $\text{ZnO}$  presenta mejor actividad fotocatalítica atribuida a un equilibrio óptimo entre las cargas, además de una menor resistencia a la transferencia de cargas. Con base en la revisión bibliográfica, se puede afirmar que la actividad de las heteroestructuras desarrolladas es adecuada y competitiva, considerando que se desarrollan fotocatalizadores libres de metales nobles y sin el uso de

agentes de sacrificio, factores que limitan el costo y la aplicabilidad de los procesos fotocatalíticos.

### 3.7 Caracterización de heteroestructuras $MFe_2O_4/BaTiO_3$ (donde $M = Cu, Ni$ )

Con el objetivo de estudiar la combinación y la modificación de las propiedades de los materiales, se prepararon las heteroestructuras  $CuFe_2O_4/BaTiO_3$  y  $NiFe_2O_4/BaTiO_3$ , denominadas CFO/BTO y NFO/BTO, optando para ello por prepararlas en proporciones de 5/95, 50/50 y 95/5, mediante impregnación, mezclando los ferratos de cobre y de níquel ( $CuFe_2O_4$  y  $NiFe_2O_4$ ) obtenidos por estado sólido en una solución precursora de titanato de bario ( $BaTiO_3$ ), el cual fue formado in situ siguiendo la ruta de precursor polimérico. Los resultados obtenidos se presentan a continuación y los porcentajes se describen en la tabla 3.6 y 3.7.

**Tabla 3.6** Relación de porcentaje en peso de las heteroestructuras  $CuFe_2O_4-BaTiO_3$ .

Heteroestructura	% $CuFe_2O_4$	% $BaTiO_3$
CFO-BTO 95/5	95	5
CFO-BTO 50/50	50	50
CFO-BTO 5/95	5	95

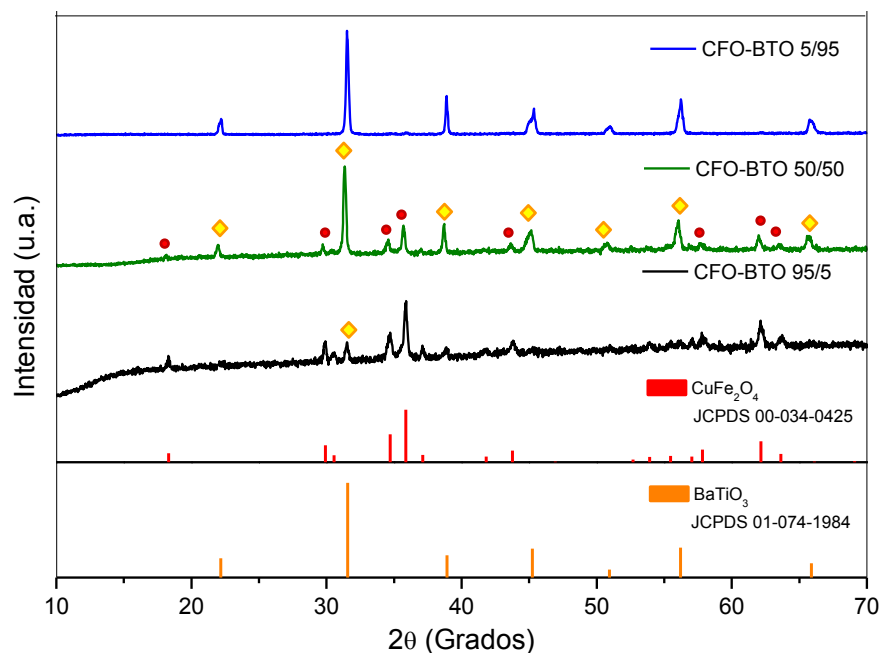
**Tabla 3.7** Relación de porcentaje en peso de las heteroestructuras  $NiFe_2O_4-BaTiO_3$ .

Heteroestructura	% $NiFe_2O_4$	% $BaTiO_3$
NFO-BTO 95/5	95	5
NFO-BTO 50/50	50	50
NFO-BTO 5/95	5	95

**a) Difracción de Rayos X en polvos**

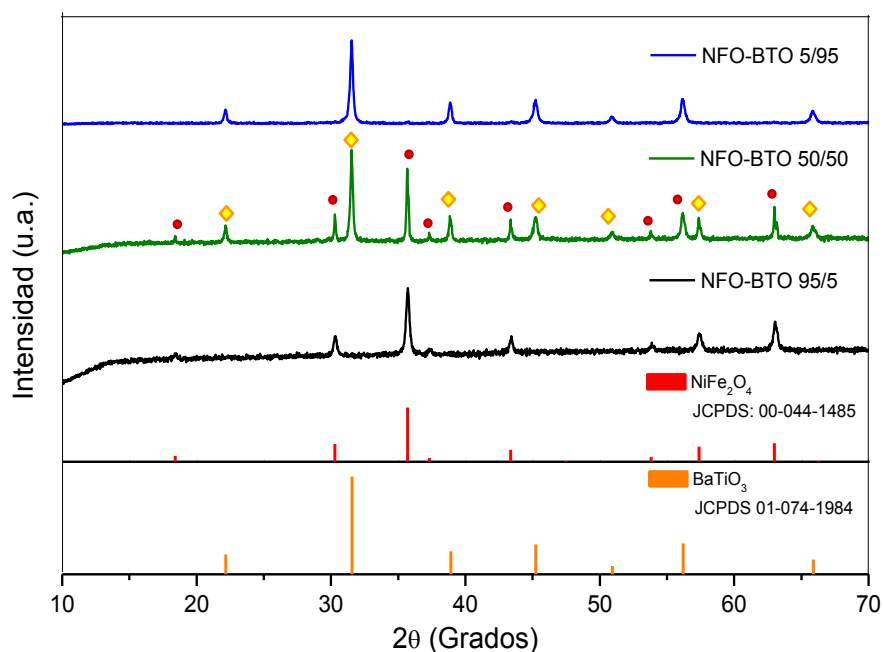
Las estructuras cristalinas de las heteroestructuras de tipo II CFO-BTO y NFO-BTO fueron estudiadas por DRX. Los difractogramas obtenidos se presentan en las figuras 3.41 y 3.42: aquí se observan las heteroestructuras en diferentes relaciones de peso. En la figura 3.41 se observa el patrón DRX para la muestra CFO-BTO 95/5, en el que los picos de difracción coinciden en posición y altura con los reportados para la fase tetragonal de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , indexados en la tarjeta JCPDS: 00-034-0425, cuyas principales reflexiones se encuentran en  $2\theta = 35.8^\circ, 34.7^\circ, 62.1^\circ, 29.9^\circ, 57.8^\circ$ . Además, se observa un pico de difracción débil en  $31.5^\circ$ , que puede ser atribuible al pico de mayor intensidad del  $\text{BaTiO}_3$ . En la muestra señalada como CFO-BTO 50/50 todos los picos de difracción pueden ser indexados en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  o  $\text{BaTiO}_3$ , indicando únicamente una unión física entre ambos materiales. Finalmente, en la muestra con mayor contenido de  $\text{BaTiO}_3$  señalada como CFO-BTO 5/95, todos los picos corresponden con la fase cúbica del titanato de bario, indexada en la tarjeta JCPDS: 01-074-1984 con reflexiones principales en  $2\theta = 31.5^\circ, 56.1^\circ, 45.2^\circ, 38.9^\circ, 22.1^\circ$ . No se observan reflexiones correspondientes a la fase  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , lo cual pudo deberse a que la cantidad está en los límites de detección del equipo o a la baja cristalinidad del ferrato, en comparación con el titanato de bario.





**Figura 3.41** Patrón DRX de las heteroestructuras CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub>.

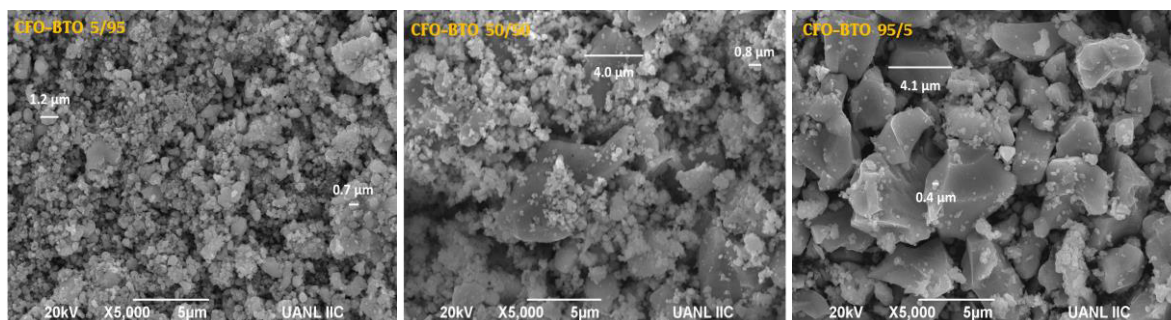
Los difractogramas obtenidos de las heteroestructuras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> se estudian en la figura 3.42. En la muestra señalada como NFO-BTO 95/5 se observa la presencia de la fase cúbica del ferrato de níquel, cuyas reflexiones coinciden con la tarjeta reportada JCPDS: 00-044-1485, sin picos presentes de la fase del BaTiO<sub>3</sub>. En cambio, en la muestra NFO-BTO 50/50 los picos de difracción corresponden tanto con la fase cúbica del NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como con la fase también cúbica del BaTiO<sub>3</sub>. No existen picos adicionales de alguna fase intermedia o impureza, por lo que se puede asumir que las heteroestructuras están compuestas por la mezcla física entre ambos materiales semiconductores. Y finalmente, en la mezcla NFO-BTO 5/95 las reflexiones observadas corresponden únicamente a la fase cúbica del BaTiO<sub>3</sub>, que puede ser indexada en la tarjeta JCPDS: 01-074-1984. Picos característicos del ferrato de níquel no son observables, debido probablemente a la baja concentración de este material en la formación de las heteroestructuras estudiadas.



**Figura 3.42** Patrón DRX de las heteroestructuras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .

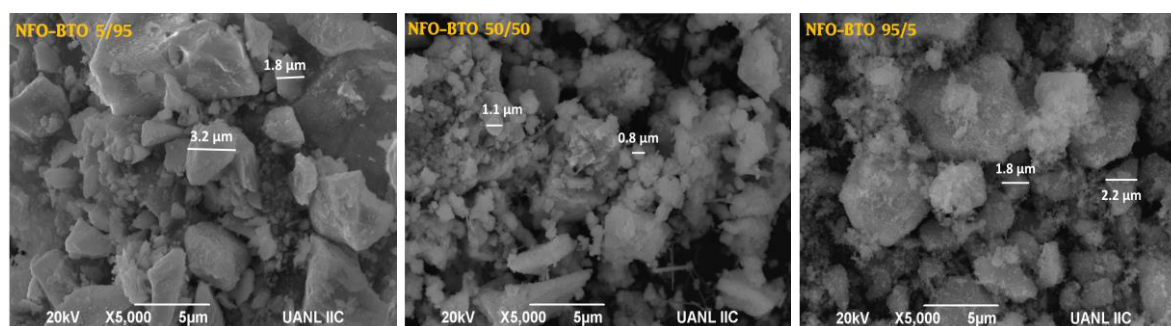
### **b) Microscopía electrónica de barrido**

Para observar y estudiar la morfología, así como la composición elemental de las heteroestructuras  $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ , se realizaron mediciones detalladas por microscopía electrónica de barrido. Las figuras 3.43 y 3.44 representan las micrografías de estas heteroestructuras en sus diferentes proporciones. De manera general, se puede observar que las heteroestructuras están formadas por partículas con diferentes formas y tamaños. En la figura 3.43 se presentan las micrografías de la muestras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ . En los polvos con mayor contenido de  $\text{BaTiO}_3$  predominan aglomerados irregulares de menor tamaño, alrededor de  $1\ \mu\text{m}$  o menos. A medida que se incrementa la cantidad de ferrato de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) a las muestras, se vuelven predominantes las partículas de mayor tamaño, de alrededor a  $4\ \mu\text{m}$ , cubiertas aleatoriamente por pequeños aglomerados.



**Figura 3.43** Imágenes MEB de las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$  en diferentes proporciones.

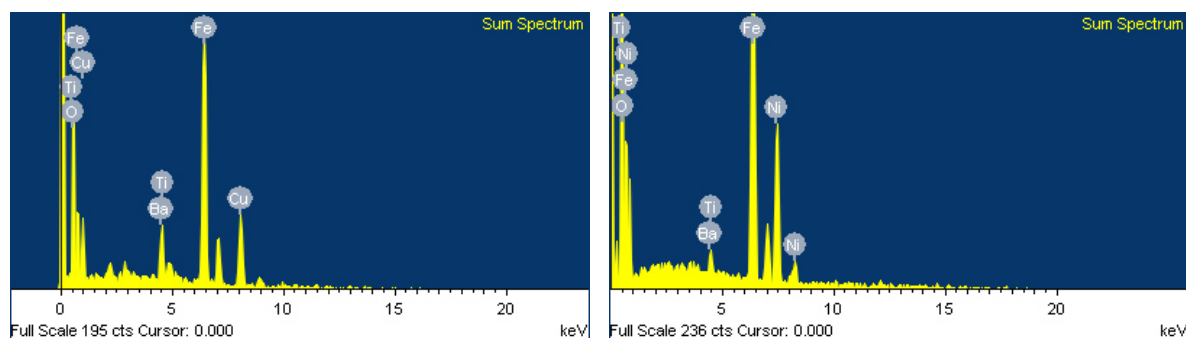
Las imágenes SEM de las heteroestructuras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$  preparadas en tres proporciones distintas se presentan en la figura 3.44. En la morfología del polvo con mayor contenido de  $\text{BaTiO}_3$  predominan grandes partículas irregulares superiores a  $1.8\ \mu\text{m}$ ; sin embargo, a medida que la cantidad de ferrato de níquel se incrementa, se presenta aglomeración de pequeñas partículas, menores que  $1\ \mu\text{m}$ , adheridas a la superficie de las partículas de mayor tamaño.



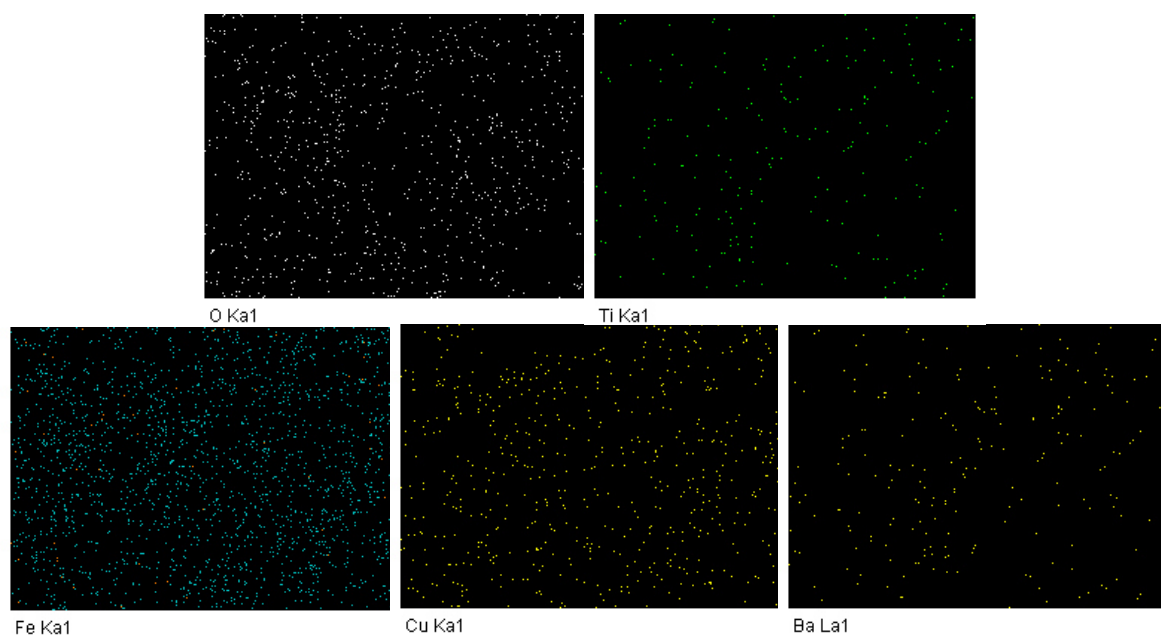
**Figura 3.44** Imágenes MEB de las heteroestructuras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$  en diferentes proporciones.

Para confirmar la composición química elemental en las heteroestructuras se realizó un estudio EDS. En la figura 3.45 se presenta el espectro característico de las muestras

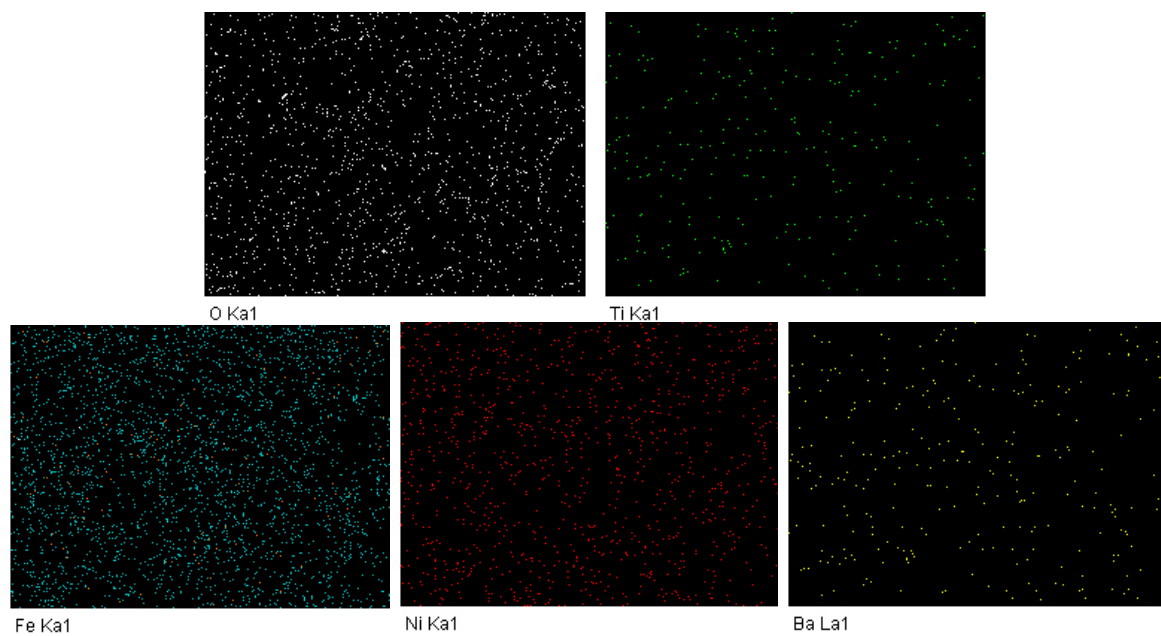
CFO-BTO 95/5 y NFO-BTO 95/5, el cual revela que los elementos: Fe, Ba, Ti, O, Cu o Ni, respectivamente, están contenidos en los polvos, confirmando la existencia de  $\text{BaTiO}_3$  que no fue posible determinar por DRX. Además, se realizó un mapeo elemental sobre las heteroestructuras en polvo antes mencionadas, para determinar la distribución de los elementos confirmados, los cuales se indican en las figuras 3.46 y 3.47. En ambos casos se observa que existe una distribución homogénea y en proporción a la composición química, lo que significa que los elementos contenidos en menor cantidad están distribuidos uniformemente, sin que se observe aglomeración hacia ciertas áreas de los polvos estudiados.



**Figura 3.45** Análisis EDS de las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .



**Figura 4.46** Mapeo de elementos EDS de las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .



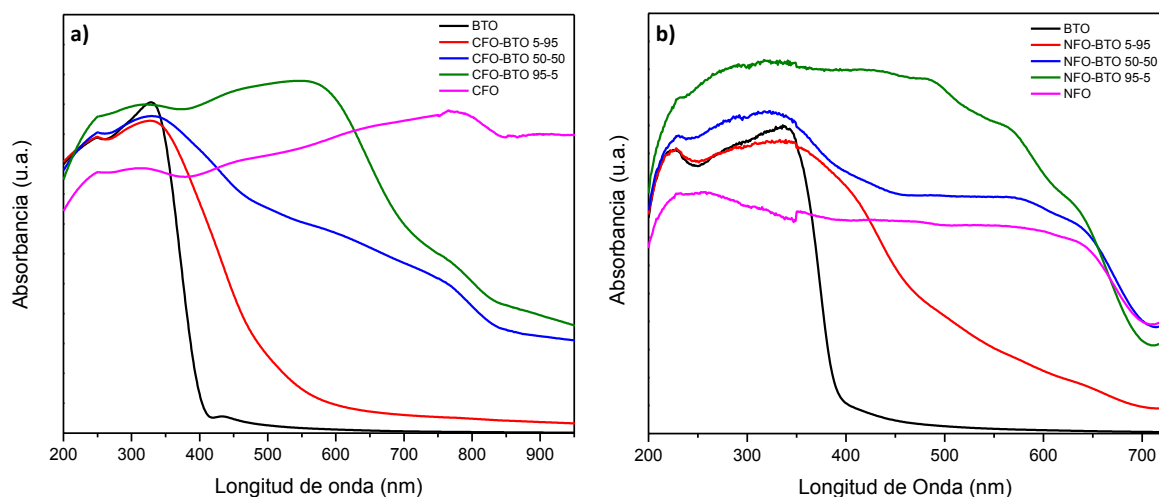
**Figura 3.47** Mapeo de elementos EDS de las heteroestructuras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .

### c) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Con el fin de determinar las propiedades ópticas y calcular el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las heteroestructuras  $MFe_2O_4$ - $BaTiO_3$ , se realizaron experimentos de espectroscopia UV-Vis. La figura 3.48 muestra los espectros de absorbancia de las mezclas. De acuerdo con los espectros, el  $BaTiO_3$  tiene un  $E_g$  de 3.1 eV, lo que corresponde con lo reportado previamente en bibliografía [122]. Es claro observar que la absorción de luz en la región visible aumenta conforme el contenido de los ferratos se incrementa en las heteroestructuras, los valores de  $E_g$  obtenidos a partir de la ecuación Kubelka-Munk se resumen en la tabla 3.8. Los resultados indican que la formación de las heteroestructuras generó una mejora en la absorción de la luz visible, con respecto al titanato de bario.

**Tabla 3.8** Resumen de los valores de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para las heteroestructuras  $MFe_2O_4$ - $BaTiO_3$  (M=Cu, Ni).

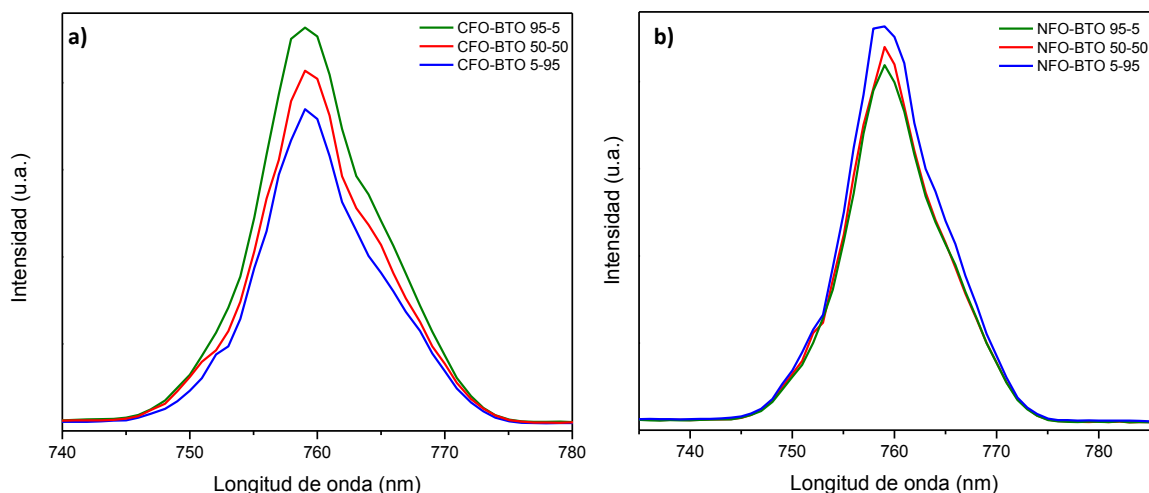
Materiales	Energía de banda prohibida $E_g$ (eV)	Materiales	Energía de banda prohibida $E_g$ (eV)
CFO-BTO 95-5	1.6	NFO-BTO 95-5	1.7
CFO-BTO 50-50	1.7	NFO-BTO 50-50	1.8
CFO-BTO 5-95	2.6	NFO-BTO 5-95	2.5



**Figura 3.48** Espectros de absorción UV-Vis de las heteroestructuras a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$ .

#### **d) Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)**

Los espectros PL de las muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$  preparadas se estudiaron a una temperatura ambiente. En el presente estudio, con excitación a 254 nm, las heteroestructuras muestran el pico de emisión de mayor intensidad a 740-780 nm, como se indica en la figura 3.49. En general, el PL de las heteroestructuras muestra fuertes bandas de emisión en la región UV (340 nm), azul (420 nm) y verde (460 nm) en la región visible. Además, considerando que la intensidad de fotoluminiscencia está relacionada con la eficiencia de transferencia de carga y los defectos superficiales, se puede observar que las heteroestructuras CFO-BTO 5-95 Y NFO-BTO 95-5, respectivamente, son las proporciones que muestran una disminución en la intensidad de este parámetro, lo que implica que la velocidad de recombinación de los portadores fotoexcitados se restringe de manera eficiente, promoviendo el rendimiento fotocatalítico [123].

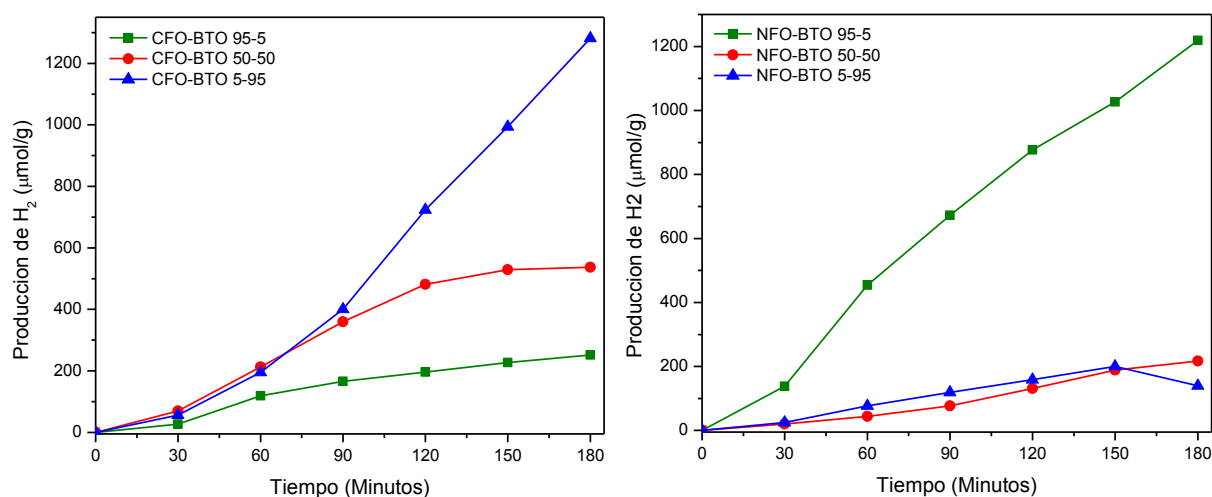


**Figura 3.49** Espectros de emisión de las heteroestructuras a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ –  $\text{BaTiO}_3$  y b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ –  $\text{BaTiO}_3$ .

### 3.8 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras $\text{MFe}_2\text{O}_4$ - $\text{BaTiO}_3$ en la producción de hidrógeno.

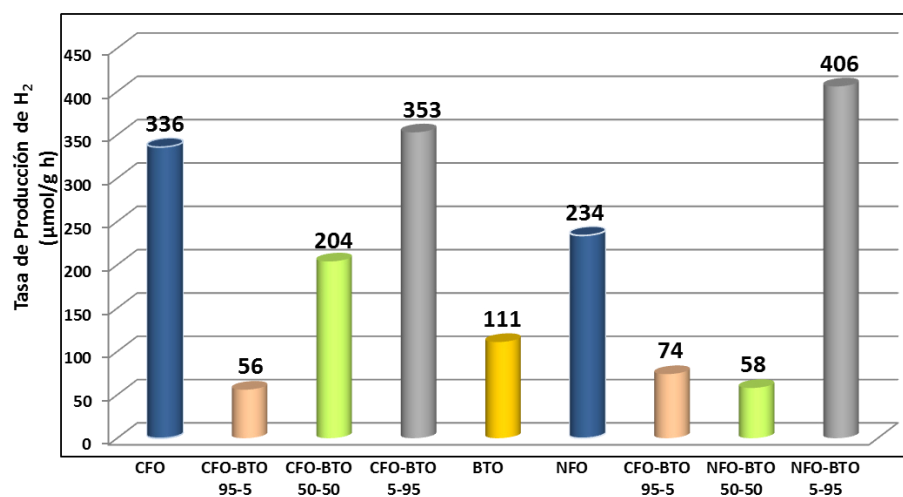
Las muestras preparadas se probaron en la reacción de conversión de agua para producir  $\text{H}_2$  bajo irradiación con luz UV. Los resultados de la fotoactividad se muestran en la figura 3.50. Se puede ver que después de 3 horas de reacción, la tendencia de producción de hidrógeno fue: CFO-BTO 5-95 > CFO-BTO 50-50 > CFO-BTO 95-5 y para NFO-BTO 95-5 > NFO-BTO 50-50 > NFO-BTO 5-95. Los materiales que muestran mejor producción son CFO-BTO 5-95 con 1282  $\mu\text{mol/g}$  y NFO-BTO 95-5 con 1219  $\mu\text{mol/g}$ , atribuido a una mejora en la absorción de la luz y una disminución en la recombinación del par hueco ( $h^+$ ) - electrón ( $e^-$ ) producto de un acoplamiento adecuado de los compuestos que componen la heteroestructura.





**Figura 3.50** Tasa de producción de hidrógeno de las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .

En este trabajo, la eficiencia de la actividad de hidrógeno se presenta en la figura 3.51. Se puede destacar que la mayor actividad se logró con la heteroestructura  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  5-95, incrementando 1.7 veces la actividad del ferrato de níquel y 3.6 veces la actividad del titanato de bario. La mejora se debe a una buena sinergia entre los materiales que componen la heteroestructura y a un acoplamiento adecuado de sus bandas que permite la mejora en la separación y transporte de cargas.



**Figura 3.51** Tasa de producción de hidrógeno de las heteroestructuras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ .

## CAPÍTULO IV

### 4. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PRODUCTOS DERIVADOS

#### 4.1 CONCLUSIONES

A partir del análisis y la discusión de los resultados, durante el desarrollo de este proyecto se logró comprobar la hipótesis general. Las principales conclusiones a las que se llegó en esta investigación fueron:

1. Los ferratos de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) y de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) se sintetizaron de manera exitosa mediante tres rutas diferentes: reacción en estado sólido, método de precursor polimérico y síntesis hidrotermal, de manera reproducible y estable. Comprobando que las propiedades fisicoquímicas de los materiales son fuertemente influenciadas por el método de síntesis. Por ejemplo, la cristalinidad y el área superficial de los fotocatalizadores se ve ampliamente alterada por la temperatura de calcinación de la muestra.
2. Se informó por primera vez sobre la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno, de estos materiales, sin el uso de agentes de sacrificio. Los materiales preparados por estado sólido exhibieron las actividades más altas (336 y 234  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  para el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , respectivamente) atribuido principalmente al mayor tamaño de cristalito, así como una recombinación del par hueco ( $\text{h}^+$ )-electrón ( $\text{e}^-$ ) reducida. A pesar de que el método hidrotermal y precursor polimérico promovieron áreas superficiales altas, los resultados demuestran que este factor no es determinante, en este sistema, para el rendimiento fotocatalítico.

3. El  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  exhibe 1.4 veces mejor eficiencia fotocatalítica con respecto al  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , debido a su estructura electrónica de bandas. Como se determinó en las posiciones de banda, el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  presenta un potencial más negativo de su banda de conducción, lo que permite una mejor reducción de la molécula de agua.
4. La actividad fotocatalítica de los polvos se estudió en tres fuentes de irradiación diferentes: 254nm, 365 nm y luz visible, determinando que los ferratos sólo presentan actividad debajo de 254 nm. Este fenómeno fue atribuido a la presencia de estados electrónicos inferiores a la banda de conducción de los materiales, comprobado mediante técnicas electroquímicas, que provocan inactividad bajo radiación energética de baja energía.
5. Se estudió, además, el efecto de la adición de una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}$  como agente de sacrificio, lo que condujo a un incremento de 10 veces más la actividad de los fotocatalizadores puros, ya que la solución consume los huecos ( $h^+$ ) y deja a los electrones ( $e^-$ ) libres para realizar la reducción de agua, lo que reduce los fenómenos de recombinación y mejora la eficiencia fotocatalítica.
6. Se prepararon con éxito novedosas heteroestructuras de tipo II, tomando como base los ferratos metálicos ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) obtenidos por estado sólido, más la adición de ZnO hidrotérmico, en diferentes proporciones (1, 3 y 5 %), mediante un método de impregnación simple y se evaluó por primera vez su efectividad en la producción de hidrógeno fotocatalítico.
7. La cantidad adecuada de ZnO (3 %) en las heteroestructuras, permitió eficiencias catalíticas superiores. La tasa de evolución del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -ZnO alcanzó  $441 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

- $^1\cdot\text{h}^{-1}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$   $488\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , lo que corresponde a un aumento de 1.3 y 2.1 veces la actividad de los ferratos puros. Debido a que la combinación adecuada de los niveles de energía en la interfaz de los ferratos metálicos y el ZnO, permitió una mejora en los procesos de separación, transferencia y aprovechamiento de cargas fotogeneradas, promovida además por la arquitectura 0D-1D presente en estos materiales.
8. Se logró la formación de heteroestructuras de tipo II,  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$ ), mezclando óxido de hierro, obtenido por método “solven deficient”, sobre los ferratos, en el intervalo de 1-5 % en peso.
  9. Las heteroestructuras con un 3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presentaron la mejor producción de hidrógeno incrementando 1.3 veces la actividad de los ferratos de cobre y de níquel puros. Lo que se atribuye a una menor recombinación generada por una separación eficiente de los pares hueco ( $\text{h}^+$ )- electrón ( $\text{e}^-$ ) fotogerados, además de una fotorrespuesta buena y reproducible, como se determinó en los análisis de fotoluminiscencia y en la pruebas electroquímicas.
  10. La última conclusión de este trabajo es que la hipótesis planteada es verdadera. Se determinó que es factible la producción fotocatalítica de hidrógeno, empleando los ferratos de cobre y de níquel como fotocatalizadores, mejorando sus propiedades a través de diversas rutas de síntesis. Además, se comprobó que el acoplamiento adecuado de estos materiales en la formación de heteroestructuras de tipo II optimiza los procesos de separación y transferencia de cargas, lo que se refleja en un incremento en la actividad fotocatalítica.

## 4.2 RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados y las conclusiones antes mencionadas se presentan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

1. Mejorar las propiedades de las heteroestructuras a través de la obtención de diferentes morfologías, controlando las condiciones de síntesis y la dimensionalidad de los óxidos simples, empleados en el ensamblaje de las heteroestructuras para favorecer los procesos de transferencia y aprovechamiento de cargas.
2. Realizar un estudio complementario sobre el efecto del cambio de catión en la estructura cristalina de los ferratos, para analizar cómo afecta a las interacciones interatómicas y determinar la relación que existe con la actividad fotocatalítica.
3. Preparar heteroestructuras de tipo II con los ferratos de cobre y de níquel, en forma de películas, para aplicarlas en un proceso continuo y facilitar el escalamiento del proceso.
4. También se propone el estudio de estas heteroestructuras para su aplicación en la foto-conversión de  $\text{CO}_2$  y producción de combustibles alternos de base solar; ya que, como se menciona en el análisis de bibliografía, existen reportes recientes en los que los ferratos con grandes áreas superficiales se han empleado con éxito para este fin.

### 4.3 PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTA TESIS

- Ponencia “Desarrollo de heteroestructuras basadas en ferratos  $MFe_2O_4$  ( $M=Cu, Ni$ ) con óxidos simples y complejos para su aplicación en la generación fotocatalítica de hidrógeno” en los Seminarios de Investigación FIC, UANL. Octubre de 2017.
- Presentación en un póster denominado “Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of spinel ferrites  $MFe_2O_4$  ( $M=Cu, Ni$ )” en “The 8th International Workshop for R&D Clustering Among Mexico and Korea in Ecomaterials Processing, Septiembre de 2017 (Anexo I).
- Publicación del artículo científico: “Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of  $MFe_2O_4$  ( $M=Cu, Ni$ ) prepared by three different methods” en la revista indexada en el JCR “Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry”, Febrero de 2018 (Anexo II).
- Publicación de un segundo artículo: “Improved photocatalytic activity for water splitting over  $MFe_2O_4-ZnO$  ( $M=Cu, Ni$ ) type-II heterostructures”, en la revista indexada en el JCR “Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry”, Junio de 2018 (Anexo III).

## REFERENCIAS

- [1] Moniz SJA., Shevlin S-A, Martin D-J, Guo Z-X & Tang J. (2015). Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting- a critical review. *Energy Environ. Sci.* 8, 731-759.
- [2] Salaet Fernández S & Roca Jusmet J. (2010). Agotamiento de los combustibles fósiles y emisiones de CO<sub>2</sub>: algunos posibles escenarios futuros de emisiones. *Galéga de Economía*.19.
- [3] International energy agency 2017. World energy balances.
- [4] BP Statistical Review of World Energy. (2016)
- [5] Nowotny J, Sorrell C-C, Sheppard L-R & Bak T. (2005). Solar hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. *International Journal of Hydrogen Energy*. 30, 521–544.
- [6] Bossel U, Eliasson B. (2003). Energy and the Hydrogen Economy.
- [7] Barrios C-E, Albiter E & Zanella R. (2015). La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles. *Mundo Nano UNAM*, 8,15.
- [8] Contreras A, Carpio J, Molero M & Veziroglu T-N. (1999). Solar- hydrogen: an energy system for sustainable development in Spain. *International journal of hydrogen energy*. 24, 1041-1052.
- [9] Hernández M-A. (2014). Producción de hidrógeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea. Tesis de Maestría, UNAM.
- [10] Wang Y, Wang Q, Zhan X, Wang F, Safdar M & He J. (2013). Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalytic properties: a review. *Nanoscale*. 5, 8326-8339.
- [11] Fujishima A & Honda K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 238, 37-38.
- [12] Colmenares J-C & Luque R. (2014). Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chem. Soc. Rev.* 43, 765-778.
- [13] Ibhaddon A-O & Fitzpatrick P. (2013). Review: Heterogeneous photocatalysis: Recent Advances and applications. *Catalysts*. 3, 189-218.



- 
- [14] Kudo A & Miseki Y. (2009). Critical review: Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 38, 253-278.
- [15] Chen X & Mao S-S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Soc. Rev.* 107,2891-2959.
- [16] Rahman M-Z, Kwong Ch. Davey W-K. & Qiao S-Z. (2016). 2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: fundamentals to applications. *Energy Environ. Sci.* 9, 709-728.
- [17] Liu S, Bai S-Q., Zheng Y, Shah K-W, & Han M-Y. (2012). Composite metal-oxide nanocatalysts. *Chem. Cat. Chem.*
- [18] Lu X, Wang G, Xie S, Shi J, Li W, Tong Y & Li Y. (2012). Efficient photocatalytic hydrogen evolution over hydrogenated ZnO nanorod arrays. *Chem. Commun.* 48, 7717-7719.
- [19] Sayama K & Arakawa H. (1993). Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over  $ZrO_2$  catalyst. *The journal of physical chemistry.* 97, 3.
- [20] Yao M-H, Tang Y-G, Zhang L, Yang H-H & Yang JH. (2010). Photocatalytic activity of CuO towards HER in catalyst from oxalic acid solution under simulated sunlight irradiation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 20, 1944-1949.
- [21] Zhang K & Guo L. (2013). Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production. *Catal. Sci. Technol.* 3, 1672-1690.
- [22] Kanhere P & Chen Z. (2014). A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules.* 19, 19995-20022.
- [23] Piskunov S, Heifets E, Eglitis R-I & Borstel G. (2004). Bulk properties and electronic structure of  $SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  perovskites: an ab initio HF/DFT study. *Computational Materials Science.* 29, 165-178.
- [24] Grewe T, Meier K & Tüysüz H. (2014). Photocatalytic hydrogen production over various sodium tantalates. *Catalysis Today.* 225, 142-148.
- [25] López X-A, Fuentes A-F, Meléndez-Zaragoza M, Díaz-Guillén J-A, Salinas-Gutiérrez J, López-Ortiz A & Collins-Martínez V. (2016). Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of  $MWO_4$  (M=Ni, Co, Cu and Mn) tungstates. *International journal of hydrogen energy.* 41, 23312-17.
- [26] Al-Azri ZHN, Chen W-T, Chan A, Jovic V, Ina T, Idriss H & Waterhouse GIN. (2015). The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: performance
-

- evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M=Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures. *Journal of catalysis*. 329, 355-367.
- [27] Chiarello G-L, Aguirre M-H, Selli E. (2010). Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub>. *Journal of catalysis*. 273, 182-190.
- [28] Chowdhury P, Malekshoar G & Ray A-K. (2017). Dye-sensitized photocatalytic water splitting and sacrificial hydrogen generation: current status and future prospects. *Inorganics*. 5, 34-69.
- [29] Deguchi S, Takeichi T, Shimasaki S, Ogawa M & Isu N. (2011). Photocatalytic hydrogen production from water with Nonfood Hydrocarbons as oxidizing sacrifice agents. *AIChE Journal*. 57, 2237-2243.
- [30] Ni M, Leung MKH, Leung DYC & Sumathy K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and sustainable energy reviews*. 11, 401-425.
- [31] Ji P, Takeuchi M, Cuong T-M, Zhang J, Matsuoka M & Anpo M. (2010). Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. *Research on chemical intermediates*. 36, 327-347.
- [32] Marschall R. (2014). Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Adv. Funct. Mater*. 24, 2421-40.
- [33] Jacob J & Khandar M-A. (2010). Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite. *Journal of applied physics*. 107, 114310-10.
- [34] Nebot Díaz I. (2001). Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela M<sup>II</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica. Tesis de doctorado, Universitat Jaume I, Castellón.
- [35] Rachna, Singh N-B & Agarwal A. (2018). Preparation, characterization, properties and applications of nano Zinc Ferrite. *Materials Today*. 5, 9148-9155.
- [36] Rezlescu N, Rezlescu E, Tudorache F & Popa P-D. (2009). Gas sensing properties of porous Cu, Cd and Zn ferrites. *Romanian Reports in Physics*. 61, 223-234.
- [37] Jacintho GVM, Brolo A-G, Corio P, Suarez PAZ & Rubim J-C. (2009). Structural investigation of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe, Co) magnetic fluids. *J. Phys. Chem*. 113, 7684-7691.
- [38] Candeia R-A, Souza MAF, Bernardi MIB, Maestrelli S-C, Santos IMG, Souza AG & Longo E. (2006). MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment obtained at low temperature. *Mater. Res. Bull*. 41, 183-190.

- [39] Vinosha P-A, Mely LA, Jeronsia JE, Krishnan S & Das S-J. (2017). Synthesis and properties of spinel  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by facile co-precipitation route. *Optik*. 134, 99-108.
- [40] Tasca J-E, Quincoces C-E, Alvarez A-M, González M-G & Lavat A-E. (2009). Preparation and characterization of an  $\text{AB}_2\text{O}_4$  spinel type oxide: catalytic application of the supported  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  solid. *J.Argent. Chem. Soc.* 97, 69-79.
- [41] Karthigayan N, Manimuthu P, Priya M & Sagadevan S. (2017). Synthesis and characterization of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  thin films for anode material in Li-ion batteries. *Nanomaterials and nanotechnology*. 7, 1-5.
- [42] Nivetha R, Santhosh C, Kollu P, Jeong S-K, Bhatnagar A & Grace A-N. (2018). Cobalt and nickel ferrites based graphene nanocomposites for electrochemical hydrogen evolution. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 448, 165-171.
- [43] Helaili N, Mitran G, Popescu I, Bachari K, Marcu I-C & Boudjemaa A. (2015). Photoelectrochemical proprieties of  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A = Co, Cu, Zn) ferros spinels for water photo-reduction. *Journal of electroanalytical Chemistry*. 742, 47-53.
- [44] Agouriane E, Essoumhi B, Razouk A, Sahlaoui M, Costa BFO & Sajieddine M. (2016). Structural and magnetic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation. *J. Mater. Environ. Sci.* 11, 4116-20.
- [45] Raja G, Gopinath S, Raj R-A, Shukla A-K, Alhoshan M-S & Sivaumar K. (2016). Comparative investigation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nano and microstructures for structural, morphological, optical and magnetic properties. *Physica E*. 83, 69-73.
- [46] Othman I. (2014). Sol-gel synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  with PVA matrices and their catalytic activities for one-step hydroxylation of benzene into phenol. *J.Therm Anal Calorim*. 116, 805-816.
- [47] Arora A-K & Ritu. (2013). Synthesis of nanosized  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  particles. *Int. J. Chem. Sci.* 11, 1342-1352.
- [48] Fu Y, Chen Q, He M, Wan Y, Sun X, Xia H & Wang X. (2012). Copper Ferrite-Graphite Hybrid: A Multifunctional Heteroarchitecture for Photocatalysis and Energy Storage. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 11700-11709.
- [49] Ji H, Jing X, Xu Y, Yan J, Li Y, Huang L, Zhang Q, Xu H & Li H. (2015). Magnetic  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  hybrids with enhanced photocatalytic activity. *RSC Adv.* 5, 57960-57967.
- [50] Rahmayeni, Zulhadjri, Novessar, Jamarun, Emriadi & Arief S. (2016). Synthesis of  $\text{ZnO-NiFe}_2\text{O}_4$  Magnetic Nanocomposites by Simple Solvothermal Method for Photocatalytic Dye Degradation under Solar Light. *Orient. J. Chem.* 32(3), 1411-1419.

- 
- [51] Lu C, Bao Z, Qin C, Dai L & Zhu A. (2016). Facile fabrication of heterostructured cubic- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  nanofibers (c-CFZs) with enhanced visible-light photocatalytic activity and magnetic separation. *RSC Adv.* 6, 110155-110163.
- [52] Yao Y, Lu F, Zhu Y, Wei F, Liu X, Lian C & Wang S. (2015). Magnetic core-shell  $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{C}_3\text{N}_4$  hybrids for visible light photocatalysis of Orange II. *J. Hazard. Mater.* 297, 224-233.
- [53] Wu J, Wang X, Kang H, Zhang J & Yang C. (2014).  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as heterogeneous catalyst in degradation of p-nitrophenol with photoelectron-Fenton-like process. *Int. J. Environ. Stud.* 71, 534-545.
- [54] Ren A, Liu C, Hong Y, Shi W, Lin S & Li P. (2014). Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for antibiotic degradation using magnetic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$  heterostructure. *Chemical engineering journal.* 258, 301-308.
- [55] Ortega-López Y, Salinas-Gutiérrez J, Guzmán Velderrain V, López Ortiz A & Collins Martínez V. (2015). Synthesis method effect of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  on its photocatalytic properties for  $\text{H}_2$  production from water and visible light. *Journal of nanomaterials. Journal of materials.*
- [56] Chang C-J, Lee Z, Chu K-W, Wei Y-H. (2016).  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ZnS}$  core-shell spheres as magnetically recyclable photocatalysts for hydrogen production. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers.* 66, 386-393.
- [57] Rajendra S. Gaikwad, Sang-Youn Chae, Rajaram S. Mane, Sung-Hwan Han & Oh-Shim Joo. (2011). Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application. *International journal of electrochemistry.*
- [58] Nivetha R, Santhosh C, Kollu P, Jeong S-K, Bhatnagar A & Grace A. N. (2018). Cobalt and nickel ferrites based graphene nanocomposites for electrochemical hydrogen evolution. *Journal of magnetism and magnetic materials.* 448, 165-171.
- [59] Zazoua H, Boudjemaa A, Chebout R & Bachari K. (2014). Enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light over a material based on magnesium ferrite derived from layered double hydroxides (LDHs). *Int. J. Energy Res.* 38, 2010-2018.
- [60] Kim H-G, Borse P-H, Jang J-S, Jeong E-D, Jung O-S, Suh Y-J & Lee J-S. (2009). Fabrication of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$  bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis. *Chem. Commun.* 39, 5889-91.
- [61] Chen J, Zhao D, Dia Z, Wang M, Guo L & Shen S. (2015). Bifunctional modification of graphitic carbon nitride with  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  for enhanced photocatalytic hydrogen generation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 188843-48.
-

- 
- [62] Guzmán-Velderrain V, Meléndez Zaragoza M, Medina-Henandez E, Gutiérrez Rivera P, García Campos L, Ortega-López Y, Salinas Gutiérrez J, López Ortiz A & Collins-Martínez V. (2014). Photocatalytic hydrogen production under visible light over magnesium ferrite.
- [63] Borse P-H, Jang J-S, Hong S-J, Lee J-S, Jung J-H, Hong T-E, Ahn C-W, Jeong E-D, Hong K-S, Yoon J-H & Kim H-G. (2009). Photocatalytic hydrogen generation from water-methanol mixtures using nanocrystalline  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  under visible light irradiation. *J. Korean Phys. Soc.* 55, 1472-1477.
- [64] Hongjin Lv, Lian Ma, Zeng P, Dingning K & Tianyou P. (2010). Synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  floriated with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. *J. Mater. Chem.* 20, 3665-72.
- [65] Dom R, Chary A-S, Subasri R, Hebalkar N-Y & Borse P-H. (2015). Solar hydrogen generation from spinel  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst: effect of synthesis methods. *Int. J. Energy Res.* 39, 1378-1390.
- [66] Song H, Zhu L, Li Y, Lou Z, Xiao M & Ye Z. (2015). Preparation of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanostructures and highly efficient visible-light-driven hydrogen generation with the assistance of nano-heterostructures. *J. Mater. Chem. A.* 3, 8353-60.
- [67] Dillert R, Taffa D-H., Wark M, Bredow T & Bahnemann D-W. (2015). Photoelectrochemical and photocatalytic hydrogen production using ferrites ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) under visible light irradiation. *Appl. Materials.* 3, 104001-15.
- [68] Cao J, Kako T, Lli P, Ouyang S, Ye J. (2011). Fabrication of *p*-type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  nanofilms for photoelectrochemical hydrogen generation. *Electrochemistry Communications.* 13, 275-278.
- [69] Kim E-S, Kang H-J, Magesh G, Kim J-Y, Jang JI-W & Lee J-S. (2014). Improved photoelectrochemical activity of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$  heterojunction photoanode by reduced surface recombination in solar water oxidation. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* 6, 17762-69.
- [70] Kumar Reddy P-A, Srinivas B, Kumari V-D, Shankar M-V, Subrahmanyam M & Lee J-S. (2014).  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  sensitized hierarchical  $\text{TiO}_2$  photo composite for hydrogen production under solar light irradiation. *Chemical Engineering Journal.* 247,152-160.
- [71] Saadi S, Bouguelia A & Trari M. (2006). Photoassisted hydrogen evolution over spinel  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Al, Cr, Mn, Fe and Co}$ ). *Renewable energy.* 31, 2245-2256.
- [72] Yang H, Yan J, Lu Z, Cheng X & Tang Y. (2009). Photocatalytic activity evaluation of tetragonal  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for the  $\text{H}_2$  evolution under visible irradiation. *Journal of alloys compounds.* 476, 715-719.
-

- [73] Khan M-R, Uddin M-R, Abdullah H, Karim K-R, Yousuf A, Kui C & Ong H-R. (2016). Prepration and characterization of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  photocatalyst for the conversion of  $\text{CO}_2$  into methanol under visible light. *International journal of chemical, molecular, nuclear, materials and metallurgical engineering*. 10, 1254 – 1261.
- [74] Hafeez H-Y, Lakhera S-K, Karthik P, Anpo M & Neppolian B. (2018). Facile construction of ternary  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$  nanocomposite supported reduced graphene oxide (rGO) photocatalysts for the efficient hydrogen production. *Applied surface science*.
- [75] Hussain S, Hussain S, Waleed A, Tavakoli M-M, Wang Z, Yang S, Fan Z & Nadeem M-A. (2016). Fabrication of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  composite thin films on FTO coated glass and 3-D nanospoke structures for efficient photoelectrochemical water splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8, 35315-35322.
- [76] Kezzim A, Nasrallah N, Abdi A & Trari M. (2011). Visible light induced hydrogen on the novel hetero-system  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . *Energy conversion and management*. 52, 2800-2806.
- [77] Cheng R, Fan X, Wang M, Li M, Tian J & Zhang L. (2016). Facile construction of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst for enhanced visible-light hydrogen evolution. *RSC Adv*. 6, 18990-95.
- [78] Peng T, Zhang X, Hongjin L & Zan L. (2012). Preparation of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production. *Catalysis communications*. 28, 116-119.
- [79] Rekhila G, Bessekhoud Y & Trari M. (2013). Visible light hydrogen production on the novel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *International journal of hydrogen energy*. 38, 6335-6343.
- [80] Sutka A, Millers M, Döbelin N, Pärna R, Vanags M, Maiorov M, Kleperis J, Käämbre T, Joost U, Nommiste E, Kisand V & Knite M. (2015). Photocatalytic activity of anatase-nickel ferrite heterostructures. *Phys. Status Solidi*. 212, 796-803.
- [81] Kim H-S, Kim D, Kwak B-S, Han G-B, Um M-H & Kang V. (2014). Synthesis of magnetically separable core@shell structures  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  nanomaterial and its use for photocatalytic hydrogen production by methanol/water splitting. *Chemical engineering journal*. 243, 272-279.
- [82] Zeng J, Song T, Meixiang Lv, Wang T, Qin J & Zeng H. (2016). Plasmonic photocatalyst  $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanocomposites for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution. *RSC Adv*. 6, 54964 - 54975.

- 
- [83] Xie M-Y, Su K-Y, Peng X-Y, Wu R-J, Chavalli M & Chang W-C. (2017). Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  under visible light. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 70, 161-167.
- [84] Chang C-J, Huang K-L, Chen J-K, Chu K-W & Hsu M-H. (2015). Improved photocatalytic hydrogen production of  $\text{ZnO/ZnS}$  based photocatalysts by Ce doping. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 55, 82-89.
- [85] Gomathisankar P, Hachisuka K, Katsumata H, Suzuki T, Funasaka K & Kaneco S. (2013). Photocatalytic hydrogen production from aqueous  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$  solution with B-doped  $\text{ZnO}$ . *ACS sustainable Chem. Eng.* 1, 982-988.
- [86] Mishra M & Chun D-M. (2015).  $\text{A-Fe}_2\text{O}_3$  as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*. 489, 126-141.
- [87] She X, Wu J, Xu H, Zhong J, Wang Y, Song Y, Nie K, Liu Y, Yang Y, Rodriguez MTF, Vajtai R, Lou J, Du D, Li H & Ajayan P-M. (2017). High efficiency photocatalytic water splitting using 2D  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  Z-scheme catalysts. *Adv. Energy Mater.* 7, 1700025-31.
- [88] Preethi V, Kanmani S. (2014). Photocatalytic hydrogen production using based core shell nanoparticles with  $\text{ZnS}$  and  $\text{CdS}$ . *Int. J. of Hydrogen Energy*. 39, 1613-1622.
- [89] Artrith N, Sailum W, Limpijumnong S & Kolpak A-M. (2016). Reduced overpotentials for electrocatalytic water splitting over Fe- and Ni- modified  $\text{BaTiO}_3$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 29561-29570.
- [90] Kappadan S, Gebreab TW, Thomas S & Kalarikkal N. (2016). Tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants. *Materials Science in semiconductor processing*. 51, 42-47.
- [91] Maeda K. (2014). Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6, 22167-2173.
- [92] Anthony R. West. (2014). Solid state chemistry and its applications. Second edition. Wiley
- [93] Alan Tijerina De la Rosa. Titanato de Bario@Ferritas Cúbicas: Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades magnetoeléctricas. Tesis doctoral. UAC, (2016).
- [94] Julien C, Mauger A, Vijn A & Zhagib K. (2016). Lithium batteries: science and technology.
- [95] Smith S-J, Huang B, Liu S, Liu Q, Olsen R-E, Boerio-Goates J. & Woodfield B-F. (2015). Synthesis of metal oxide nanoparticles via a robust "solvent-deficient" method. *Nanoscale*. 7, 144-156.
-

- 
- [96] Culliti B-D. "Element of X-Ray Diffraction. Massachussets, Addison-Wesley. Publishing Company, Inc.
- [97] Limón Pozos Adriana C. (2014). Síntesis y caracterización de semiconductores de nitruros metálicos de las familias II-IV para aplicaciones en producción de hidrógeno por vías foto-electroquímicas. *Tesis de maestría, UANL*.
- [98] Zak A-K, Majid WHA, Abrishami M-E & Yousefi R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sci.* 13, 251–256.
- [99] Goldstein J & Newbury D-E. (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (3 Ed). Springer.
- [100] Costa JCS, Taveira RJS, Lima CFRAC, Mendes A & Santos LMNBF. (2016). Optical band gap of organic semiconductors materials. *Optical Materials.* 58, 51-60.
- [101] Raja G, Gopinath S, Raj R-A, Shukla A-K, Alhoshan MS & Sivakumar K. (2016). Comparative investigation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nano and microstructures for structural, morphological, optical and magnetic properties. *Physica E.* 83, 69-73.
- [102] Lowell S, Shields J & Thomas M. (2004). Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. *Spring Science Business Media New York.* 22-23.
- [103] Ramírez-Ortega D, Acevedo-Peña P, Tzompatzi F, Arroyo R, González F & González I. (2017). Energetic states in  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  structures and their impact on interfacial charge transfer process. *J. Mater Sci.* 52, 260-275.
- [104] Guerrero-Araque D, Acevedo-Peña P, Ramírez-Ortega D, Lartundo-Rojas L & Gómez R. (2017).  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  structures and the effect of CuO, CoO metal oxide on photocatalytic hydrogen production. *J. Chem. Technol Biotechnol.* 92, 1531-1539.
- [105] Labhasetwar N, Saravanan G, Megarajan SK, Manwar N, Khobragade R, Doggali P & Grasset F. (2015). Perovskite-type catalytic materials for environmental applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16, 1-13.
- [106] Lin K, Baojun M, Su W & Liu W. (2013). Improved photocatalytic hydrogen generation on  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  nanorods with high crystallinity. *Appl. Surf. Sci.* 286, 61-65.
- [107] Huerta-Flores A-M, Torres-Martínez L-M, Moctezuma E & Ceballos-Sanchez O. (2016). Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution of  $\text{SrZrO}_3$  modified with earth abundant metal oxides. *Fuel.* 181, 670-79.
-



- 
- [108] Rahman-Khan Md-M, Rahim-Uddin M, Abdullah H, Rezaul-Karim K-Md, Yousuf A, Cheng C-K & Ruey-Ong H. (2016). Preparation and characterization of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  photocatalyst for the conversion of  $\text{CO}_2$  into methanol under visible light. *Int. J. Chem.* 10(10), 1273-1280.
- [109] Huerta-Flores A-M, Torres-Martínez LM, Sánchez-Martínez D & Zarazúa-Morín M-E. (2015).  $\text{SrZrO}_3$  powders: Alternative synthesis, characterization and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting. *Fuel*. 158, 66–71.
- [110] Pugazhenthiran N, Murugesan S & Anandan S. (2013). High surface area  $\text{Ag-TiO}_2$  nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftiofur sodium. *J. Hazard. Mater.* 263, 541-49.
- [111] Dileep K, Loukya B, Pachauri N, Gupta A & Datta R. Probing optical band gaps at the nanoscale in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  epitaxial films by high resolution electron energy loss spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 116, (2014): 103505-8.
- [112] Gómez-Solís C, Peralta-Arriaga S-L, Torres-Martínez L-M, Juárez-Ramírez I & Díaz-Torres L.A. (2017). Photocatalytic activity of  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  (M=Mg, Sr and Ba) for hydrogen production. *Fuel*. 188, 197-204.
- [113] Ramírez-Ortega D, Acevedo-Peña P, Tzompantzi F, Arroyo R, González F & González I. (2017). Energetic states in  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  structures and their impact interfacial charge transfer process. *J. Mater Sci.* 52, 260-275.
- [114] Li C, Hu P, Meng H, Jiang Z. (2015). Role of Sulfites in the Water Splitting Reaction. *J. Solution Chem.* 45, 67-80.
- [115] Gómez-Solís C, Ballesteros J-C, Torres-Martínez L-M & Juárez-Ramírez I. (2016).  $\text{RuO}_2\text{-NaTaO}_3$  heterostructure for its applications in photoelectrochemical water splitting simulated sunlight illumination. *Fuel*. 166, 36-41.
- [116] Cai X, Han B, Deng S, Wang Y, Dong C, Wang Y & Djerdj I. ( 2014). Hydrothermal growth of ZnO nanorods on Zn substrates and their application in degradation of azo dyes under ambient conditions. *Cryst. Eng. Comm.* 16, 7761-7770.
- [117] Qin N, Xiang Q, Zhao H, Zhang J and Xu J. ( 2014). Evolution of ZnO microstructures from hexagonal disk to prismoid, prism and pyramid and their crystal facet-dependent gas sensing properties. *Cryst. Eng. Comm.* 16, 7062-7073.
- [118] Cavalcante L-S, Sczancoski J-C, Lima LFJ, Espinosa JWM, Pizani P-S, Varela J-A & Longo E. (2009). Synthesis, Characterization, Anisotropic Growth and Photoluminescence of  $\text{BaWO}_4$ . *Cryst Growth Des.* 9, 1002-1012.
-

- [119] Savage A-C, Buckley N, Halliwell J & Gwenin C. (2015). Botulinum Neurotoxin Serotypes Detected by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Toxins*. 7, 1544-55.
- [120] Xu T, Zhang L, Cheng H & Zhu Y. (2011). Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*. 101, 382-387.
- [121] Li X, Shen R, Ma S, Chen X, Xie J. (2018). Graphene-based heterojunction photocatalysts. *Applied surface*. 430, 53-107.
- [122] Nageri M & Kumar V. (2018). Mangnese-doped BaTiO<sub>3</sub> nanotube arrays for enhanced visible light photocatalytic applications. *Materials Chemistry and Physics*. 213 400-405.
- [123] Chen T, Mneg J, Wu S, Pei J, Llin Q, Wei X, Li J & Zhang Z. (2018). Room temperature synthesized BaTiO<sub>3</sub> for photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of alloys and compounds*. 18, 31634-7.

## ANEXOS

## ANEXO A. Poster para "the workshop México-Korea".

**COMPARATIVE STUDY OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY FOR HYDROGEN EVOLUTION OF SPINEL FERRITES  $MFe_2O_4$  ( $M = Cu, Ni$ )**

Aurora Soto-Arreola\*, Ali M. Huerta-Flores\*, Leticia M. Torres-Martínez\*

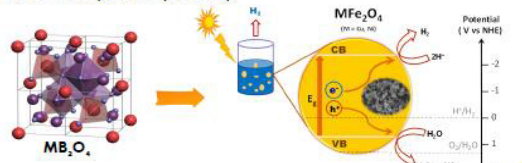
\*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía  
Av. Universidad S/N Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66451. \*E-mail: doris\_3390@hotmail.com

## ABSTRACT

In this work were synthesized copper and nickel ferrites  $MFe_2O_4$  ( $M = Cu, Ni$ ) by three different methods: solid state reaction, polymer precursor method and hydrothermal synthesis. The structural, morphological, optical and textural properties of the products were determined and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photoluminescence (PL) and the Brunauer Emmett-Teller (BET) method. The influence of preparation routes of the materials have been investigated in detail. The spinels prepared by solid state exhibited the greatest activity in hydrogen evolution, due to their higher crystallinity and lower recombination of charges photogenerated. The  $CuFe_2O_4$  showed higher conversion efficient ( $336 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) than  $NiFe_2O_4$  ( $234 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) due to the more negative character of its conduction band.

## INTRODUCTION

Ferrites with the general formula  $MFe_2O_4$  ( $M = Ni, Co, Cu$ , etc.) are attractive materials for photocatalytic hydrogen evolution because their interesting properties such as: several redox states, thermal stability, magnetic behavior, high electric conductivity, appropriate band positions and absorption of the visible light [1-4]. In this work we propose the preparation of  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  powders by three different methods. Studying in detail the influence of the synthesis method on the properties of the materials and their photocatalytic activity.



## METHODOLOGY



## RESULTS

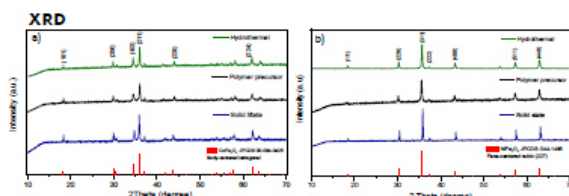


Figure 1. XRD patterns of a)  $CuFe_2O_4$  and b)  $NiFe_2O_4$  powders prepared by solid state reaction, polymer precursor method and hydrothermal synthesis.

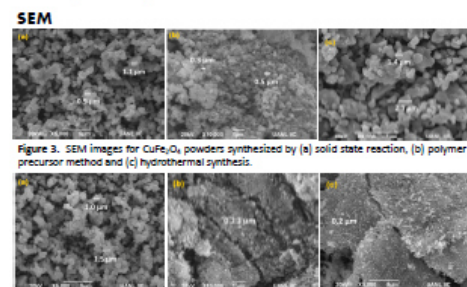


Figure 3. SEM images for  $CuFe_2O_4$  powders synthesized by (a) solid state reaction, (b) polymer precursor method and (c) hydrothermal synthesis.

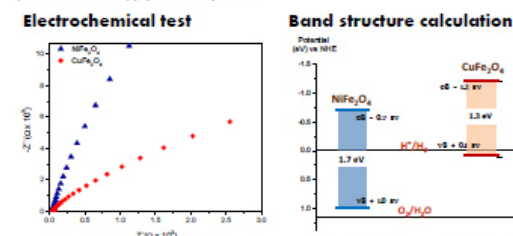


Figure 6. Nyquist plots of  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  samples at OCP vs Ag/AgCl.

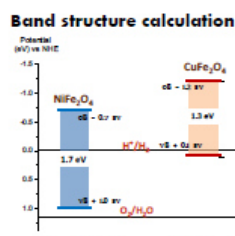


Figure 7. Band diagram of  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  powders.

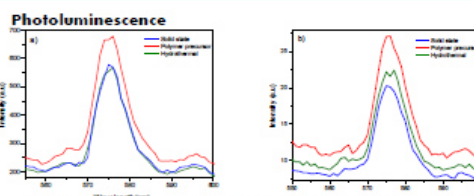


Figure 2. Photoluminescence spectra of a)  $CuFe_2O_4$  and b)  $NiFe_2O_4$  samples excited at 254 nm.

## Hydrogen Production

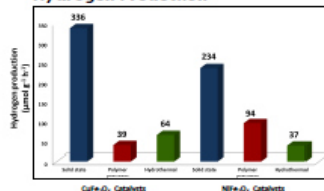


Figure 5. Average hydrogen evolution rate for the synthesized  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  catalysts, under 254 nm UV irradiation.

Table 1. Summary of characteristic properties and  $H_2$  production for  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  samples, under 254 nm UV irradiation.

$CuFe_2O_4$	Sample	Preparation temperature (°C)	$R_p$ (μmol g⁻¹ h⁻¹)	$R_{app}$ (μmol g⁻¹ h⁻¹)	Crystallite size (nm)	$H_2$ evolution activity (μmol g⁻¹ h⁻¹)
$CuFe_2O_4$	Solid state	900 °C	3.1	4	101	336
	Polymer precursor	700 °C	1.3	3	108	30
	Hydrothermal	180 °C	1.36	2	124	64
$NiFe_2O_4$	Solid state	900 °C	1.65	2.3	103	234
	Polymer precursor	600 °C	1.7	19	102	94
	Hydrothermal	—	1.75	34	110	37

## CONCLUSIONS

- In summary, tetragonal  $CuFe_2O_4$  and cubic  $NiFe_2O_4$  has been successfully prepared via solid state reaction, polymer precursor and hydrothermal method.
- The materials prepared by solid state reaction exhibited the highest activities ( $336$  and  $234 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  for copper and nickel ferrite, respectively) due to the higher crystallinity of these samples.
- $CuFe_2O_4$  exhibited higher activity than  $NiFe_2O_4$ , due to the electronic band structure of this material, which presents a more negative potential to perform the reduction of water, in addition to its greater response to photocurrent.

## REFERENCES

- [1] Yang H, Yan J, Lu Z, Cheng X, Tang Y. J. Alloy. Compd. 2009; 476: 715-719.
- [2] Cheng R, Fan X, Wang M, Li M, Tian J and Zhang L. RSC Adv. 2016; 6: 18990-95.
- [3] Zeng J, Song T, Lv M, Wang T, Qin J and Zeng H. RSC Adv. 2016; 6: 54964.
- [4] Raja G, Gopinath S, Azhagu R, Shukla AK, Mansour S, Alhoshan, Sivakumar K. Physica E. 2016; 156: 69-73.

## ACKNOWLEDGMENTS

Authors wish to thank to CONACYT (Scholarship 441533), Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ingeniería Civil (FIC) and Ecomateriales y Energía department for its invaluable support.



## ANEXO B. Primer artículo científico publicado

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 357 (2018) 20–29



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A:  
Chemistryjournal homepage: [www.elsevier.com/locate/jphotochem](http://www.elsevier.com/locate/jphotochem)Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) prepared by three different methodsAurora Soto-Arreola<sup>a</sup>, Ali M. Huerta-Flores<sup>a,b</sup>, J.M. Mora-Hernández<sup>c</sup>,  
Leticia M. Torres-Martínez<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava #6, San Luis Potosí, S.L.P. 78290, México<sup>c</sup> CONACYT – Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 20 December 2017

Received in revised form 10 February 2018

Accepted 10 February 2018

Available online 12 February 2018

## Keywords:

 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 

Hydrogen evolution

Sacrificial agent

## ABSTRACT

In this work,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  were synthesized by three different methods solid state reaction, polymer precursor method, and hydrothermal synthesis. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photoluminescence spectroscopy (PL), Brunauer Emmett-Teller method (BET) and electrochemical measurements were employed to study the structural, morphological, optical, textural and electrical properties of the products. In all the cases (solid state, polymer precursor, and hydrothermal method) we confirmed through XRD analysis the obtention of the tetragonal phase for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and the cubic phase for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . The influence of the preparation routes on the physicochemical properties of the materials was investigated in detail. The catalytic activity of the materials was tested under different irradiation sources: UV light (254 nm and 365 nm) and visible light, exhibiting activity only under 254 nm. The materials prepared by solid state method exhibited the highest activity for hydrogen evolution, due to their higher crystallinity and lower recombination of charges photogenerated.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  showed higher hydrogen evolution rate ( $336 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) than  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $234 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) attributed to the more negative character of the conduction band and higher photocurrent response of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . The photocatalytic activity of the materials was further analyzed in the presence of a sacrificial agent ( $0.25 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 0.35 \text{ Na}_2\text{S}$ ), increasing more than 10 times the activity of the compounds obtained by solid state.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting is a promising strategy for a sustainable energy development [1]. The overall efficiency of water splitting is determined mainly by the processes occurring in the semiconductor photocatalyst, which ideally must exhibit a fast charge transference, low recombination, high stability and suitable absorption spectrum [2]. Hence, the development of advanced photocatalysts with these properties through low cost and easy preparation methods is critical for the progress of this technology.

Ferrites with the general formula  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ , etc.) are attractive materials because of their interesting properties such

as several redox states, thermal stability, magnetic behavior, high electric conductivity, appropriate band positions and absorption of the visible light [3].

Particularly,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  have been widely studied for the photocatalytic degradation of organic compounds such as methylene blue [4,5], rhodamine B [6,7] orange II [8], nitrophenol [9], among others, exhibiting suitable activity under visible light.

They have been prepared by using several methods including solid state, co-precipitation, hydrothermal and sol-gel [10], and studied as powdered photocatalysts for the hydrogen evolution reaction as bare materials and coupled with  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Pt}$  [11] and  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}$  [12]. Additionally,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [13] and  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  thin films [14,15] were fabricated and efficiently used as photoanodes for photoelectrochemical water splitting. According to this, copper and nickel ferrites are potential materials for photocatalytic water splitting due to their small band gaps and suitable level conduction band [3]. Taking in account that these materials have not been

\* Corresponding author.

E-mail address: [leticia.torresgr@uanl.edu.mx](mailto:leticia.torresgr@uanl.edu.mx) (L.M. Torres-Martínez).



tested for the photocatalytic hydrogen evolution reaction to this day without sacrificial agents, we found a promising change to explore and increase the understanding of the properties and photocatalytic performance of these materials. Considering the synthesis method determine the main properties of the photocatalysts (crystalline structure, morphology, surface area, band gap, etc.), in the present work, we prepared  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  for three different routes (solid state, hydrothermal and polymer precursor method) to evaluate their performance in the hydrogen evolution reaction and presenting for the first time a comparative study of the activity of these phases related to the properties obtained by each method.

The effect of the nature of cation in  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ), the method of synthesis, the use of a sacrifice agent and the employment of different irradiation sources (254 nm, 365 nm, and visible light) on the photocatalytic activity of the materials was investigated. To understand the correlation between the structural, morphological, optical, textural and photoelectrochemical properties and the photocatalytic activity for hydrogen evolution, the catalysts were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photoluminescence spectroscopy (PL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

## 2. Experimental section

The synthesis methods employed to obtain  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  are described in the following section.

### 2.1. Solid state reaction

Equimolar amounts of  $\text{Cu}$  ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (98.1% Fermont),  $\text{Ni}$  ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) $_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99.9% Fermont), and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.99% Sigma Aldrich) were mixed and grounded in an agate mortar using acetone as a lubricant until complete drying. The powder was placed in a platinum crucible and transferred into an electric furnace where it was thermally treated in an air atmosphere at  $900^\circ\text{C}$  for 24 h with a heating rate of  $3^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### 2.2. Polymer precursor method

For this synthesis route, the precursor reagents used were: iron nitrate, copper nitrate, nickel nitrate, citric acid and ethylene glycol as chelating agent and monomer.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98% Sigma Aldrich) and  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9% Sigma Aldrich) or  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (98% Sigma Aldrich) were dissolved in 30 ml of distilled water. Initially, the citric acid was mixed with the ethylene glycol in a 1:4 molar ratio forming a clear sol. After the nitrates were added under continuous stirring, the temperature was controlled at  $60^\circ\text{C}$  for 24 h. The temperature was increased at around  $100^\circ\text{C}$ , and the sol was transformed into a dark, viscous gel, which was calcined at  $750^\circ\text{C}$  and  $600^\circ\text{C}$  for 12 h to obtain the copper and nickel ferrites, respectively.

### 2.3. Hydrothermal

Analytical pure chemicals (Sigma Aldrich) used for obtaining  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  particles were iron nitrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98%), copper nitrate  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (98%), nickel nitrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%), 8 M NaOH solution and distilled water. Iron nitrate was mixed with copper and nickel nitrate in a 2:1 molar ratio and were added to the distilled water and the pH was adjusted to 12 with NaOH. The solution was then introduced in a Teflon lined steel autoclave at  $180^\circ\text{C}$  for 12 h. The reaction product, a dark brown precipitate, was washed with distilled water several times and centrifuged. Finally, the products were dried at  $60^\circ\text{C}$  for

3 h and calcined at  $850^\circ\text{C}$  for 8 h in the case of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Well crystallized the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  were obtained directly from the reaction.

### 2.4. Characterization of the samples

The structural studies of the prepared samples were carried out by X-ray diffraction using a Bruker D8 Advance diffractometer operating at 40 kV and 40 mA with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), for  $2\theta$  values ranging from  $10^\circ$  to  $70^\circ$  using a step size of 0.02 and dwell time of 0.3 s per step. The Scherrer equation was used to calculate the crystallite size of the samples [16]:  $L = k\lambda/\beta\cos(\theta)$ , where  $L$  is the crystallite size,  $k$  is the Scherrer constant (0.89),  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray radiation (0.15418 nm for  $\text{Cu K}\alpha$ ),  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak at  $2\theta$ , and  $\theta$  is the diffraction angle. Morphological studies of the ferrites have been performed using a scanning electron microscope (SEM-JEOL, 6490LV) in the secondary electron mode and under high vacuum at 20 kV. Energy band gap values of the samples were obtained through the Kubelka-Munk function using a UV–vis NIR spectrophotometer (Cary 5000) coupled with an integrating sphere for diffuse reflectance measurements. Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) of the materials was measured by  $\text{N}_2$  Physisorption through the BET method using a Belsorp II mini (Bel Japan), degassing the samples at  $300^\circ\text{C}$  for 1 h before the analysis. The conduction and valence band potentials of the samples studied in this work were calculated using the empirical equation:  $E_{\text{VB}} = E_{\text{N}} - E^\circ + \chi = 0.5E_{\text{g}}$ , where  $E_{\text{VB}}$  is the top of the valence band,  $E_{\text{N}}$  is the electronegativity of the semiconductor,  $E^\circ$  is the energy of the free electrons on the hydrogen scale (4.5 eV),  $E_{\text{g}}$  is the band gap energy of the semiconductor and  $E_{\text{CB}}$  the bottom of the conduction band, and can be determined by  $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}}$  [17,18]. The optical emission of the materials was using a fluorescence spectrophotometer (Agilent Cary Eclipse) at room temperature with an excitation wavelength of 254 nm. The electrochemical characterization was carried out employing a potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N. A conventional three-electrode electrochemical cell was used for the experiments:  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  and  $\text{Ni}$ ) were used as working electrode,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  as a reference electrode and Pt as the counter electrode. An aqueous solution of 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was used as the electrolyte. The photocurrents were measured under UV light of 254 nm and 365 nm and using a 20 W halogen lamp as the visible source.

### 2.5. Photocatalytic test

The photocatalytic activity of the samples powder was evaluated by monitoring the amount of  $\text{H}_2$  evolution in a 250 ml

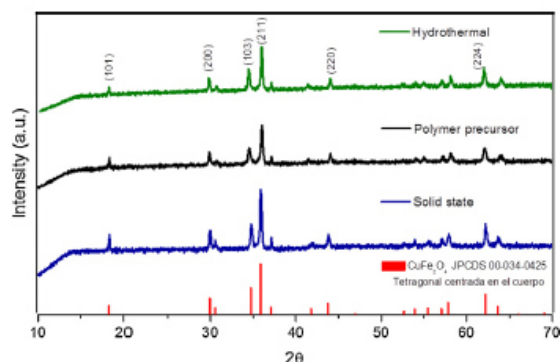


Fig. 1. XRD Patterns of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  synthesized by solid state reaction, polymer precursor method, and hydrothermal synthesis.



Pyrex reactor at room temperature. The photocatalyst (0.1 g) was dispersed in 200 ml of deionized water by vigorous stirring. Subsequently, the reactor was left in the dark, and  $N_2$  was bubbled through the reaction mixture for 30 min to remove  $O_2$ . Afterwards, the photocatalytic reaction system was closed and exposed to the light irradiation with a pen ray lamp (UVP, 254 nm and 4400  $\mu W/cm^2$ ). The produced  $H_2$  was analyzed by gas chromatography on a Thermo Scientific gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and fused silica capillary column (30 m  $\times$  0.53 mm) using nitrogen as the carrier gas. Samples were taken at 30 min time intervals over 3 h. The activity of the materials was additionally tested additionally under UV light of 365 nm, and under visible light, obtaining a minimum response.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. X-ray diffraction

Figs. 1 and 2 depicts the XRD patterns of the  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  prepared via solid state reaction, polymer precursor route, and hydrothermal method. The diffractions peaks exhibit by the  $CuFe_2O_4$  samples prepared by solid state, polymer precursor, and hydrothermal methods (Fig. 1), correspond to the body-centered tetragonal phase (JCPDS: 034-0425) in the space group  $I4_1/amd$  (141) with cell parameters  $a = b = 5.8444 \text{ \AA}$  and  $c = 8.6304 \text{ \AA}$ . The three  $NiFe_2O_4$  samples (Fig. 2) showed the characteristic peaks of nickel ferrite spinel and were indexed to the cubic phase (JCPDS: 01-044-1485) in the  $Fd-3m$  (227) space group with cell parameters  $a = b = c = 8.3393 \text{ \AA}$ .

In all  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  samples synthesized by the three different methods, the diffraction peaks are narrow and strong, indicating good crystallinity. The peaks are well defined and

correspond in relative height to the peaks reported in the pattern, discarding preferential orientation. The intensities of the peaks varied depending on the synthesis method employed. In both cases,  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  samples obtained by solid state reaction exhibited a sharper and more intense peak, related to a higher crystallinity in these samples. The higher calcination temperature employed in the solid state method promoted a better crystal growth [19,20].

To have an idea of the crystal growth of the samples, the crystallite sizes were determined from the full-width at the half maximum (FWHM) of the strongest reflection the (211) for  $CuFe_2O_4$  and (311) for  $NiFe_2O_4$  using the Scherrer equation [21]:  $L = k\lambda/\beta\cos(\theta)$ , where  $L$  is the crystallite size,  $k$  is the Scherrer constant (0.89),  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray radiation (0.15418 nm for  $Cu K\alpha$ ),  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak at  $2\theta$ , and  $\theta$  is the diffraction angle of the most preferentially oriented diffraction peak of a given phase. The results are shown in Table 1.

The samples synthesized by solid state method showed the higher crystallite size values, which is in agreement with the higher temperature employed in this method (850–900 °C). The samples prepared by polymeric precursor and hydrothermal exhibited smaller crystallite sizes, due to the lower temperature employed for the preparation of the phases in these methods. As it is reported, soft chemistry routes allow the preparation of phases at lower temperatures. However, a major amount of defects are obtained, compared to the solid state method. As it is well known, the presence of defects in the crystalline structure affects the photocatalytic performance, because they can act as recombination centers, reducing the efficiency of the photocatalytic reaction [17,22].

#### 3.2. Scanning electronic microscopy

The morphology and particle size of photocatalysts were studied by scanning electron microscopy (SEM). The micrographs obtained are shown in Fig. 3 for  $CuFe_2O_4$  and Fig. 4 for  $NiFe_2O_4$ . The  $CuFe_2O_4$  synthesized by solid state and hydrothermal method exhibited similar morphologies of regular grain and particle size around 1  $\mu m$ . The sample synthesized via polymer precursor differs from the material obtained by the other two methods, showing smaller particle size between 0.3 and 0.5  $\mu m$  in the form of multigrain agglomerations. Thus, it is clear that the morphology and particle size can be modified based on the method of preparation. According to the observed morphologies, is expected that the particles obtained by solid state and hydrothermal methods exhibit a specific surface lower than the particles obtained by the polymeric precursor method.

The  $NiFe_2O_4$  present different morphologies: in the solid state method, regular grains of a size of around 1  $\mu m$  were obtained, while in the polymer precursor and hydrothermal methods agglomerates of small particles of 0.2  $\mu m$  of size are observed.

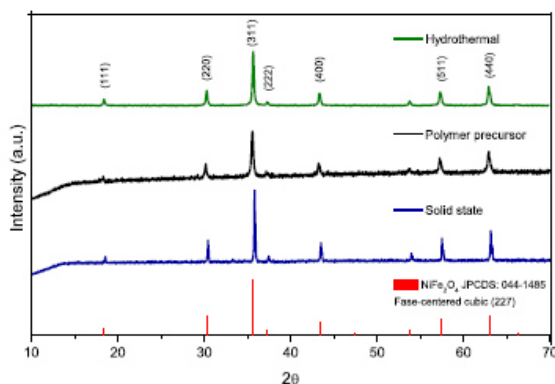


Fig. 2. XRD Patterns of  $NiFe_2O_4$  synthesized by solid state reaction, polymer precursor method, and hydrothermal synthesis.

Table 1  
Summary of characteristic properties and  $H_2$  production for  $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$  samples.

	Annealing temperature	$E_g$ (eV)	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Crystallite size (nm)	$H_2$ evolution activity ( $\mu mol g^{-1} h^{-1}$ ) under UV light (254 nm)
<b><math>CuFe_2O_4</math></b>					
Solid state	900 °C	$\leq 1$	4	152	336
Polymer precursor	750 °C	1.3	5	108	39
Hydrothermal	850 °C	1.58	2	124	64
<b><math>NiFe_2O_4</math></b>					
Solid state	900 °C	1.65	2.5	222	234
Polymer precursor	600 °C	1.7	19	122	94
Hydrothermal	–	1.75	24	110	37

<sup>a</sup> Note:  $NiFe_2O_4$  was obtained directly after the hydrothermal reaction, requiring no further calcination.

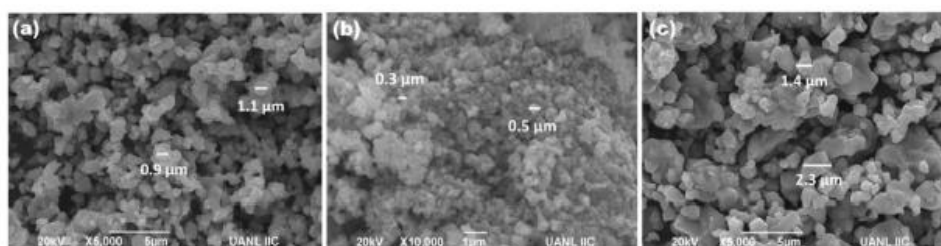


Fig. 3. SEM images for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  synthesized by (a) solid state reaction, (b) polymer precursor method and (c) hydrothermal synthesis.

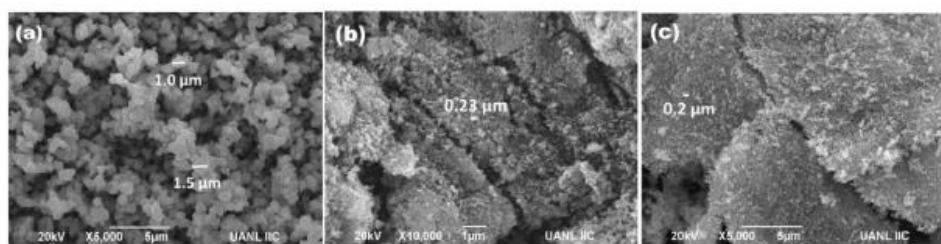


Fig. 4. SEM images for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  synthesized by (a) solid state reaction, (b) polymer precursor method and (c) hydrothermal synthesis.

Therefore, as we will discuss in Section 3.5, the samples produced by the solid state show lower surface area than the samples obtained by polymer precursor and hydrothermal methods.

### 3.3. UV-vis diffuse reflectance spectroscopy

UV-vis diffuse reflectance measurements were carried out to study the optical properties of the synthesized ferrates. The obtained spectra are shown in Fig. 5. It is important to mention that the prepared materials exhibit a marked dark coloration, characteristic of the materials that present absorption in the visible range [10]. The  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  absorb light in wavelengths longer than 600 nm, indicating that they can efficiently absorb light in the visible region. The band gap energy ( $E_g$ ) was calculated converting the reflectance values regarding absorption through the Kubelka-Munk function ( $F(R)$ ). Tauc plots were constructed, assuming direct transitions ( $n=2$ ) in the equation  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  for both materials. The intercept of the linear plot of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  (y-axis) versus the energy (x-axis) represents the

value of the optical band gaps of the materials [23,24]. These values are summarized in Table 1, which are consistent with the reported in literature for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (1.2–1.42 eV) [10,11] and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (1.5–1.65 eV) [5,6]. There is a small variation in the band gaps of the materials obtained by the three different methods of synthesis employed, due to the difference in the physicochemical properties exhibited by the materials, such as particle size. As it is well known, the band gap value is highly dependent on the particle size, causing a decrease in the band gap when the particle size increases [25].

### 3.4. Photoluminescence (PL) spectroscopy

Photoluminescence spectra is an essential technique for the determination of the electronic band structure and the analysis of surface defects. Also, PL technique is an effective way to study the optical and photochemical properties of the semiconductor materials. In this study, we employ PL analysis to provide information about the efficiency of separation, migration, and transference of charge carriers ( $e^-/h^+$ ) in the samples. As it is

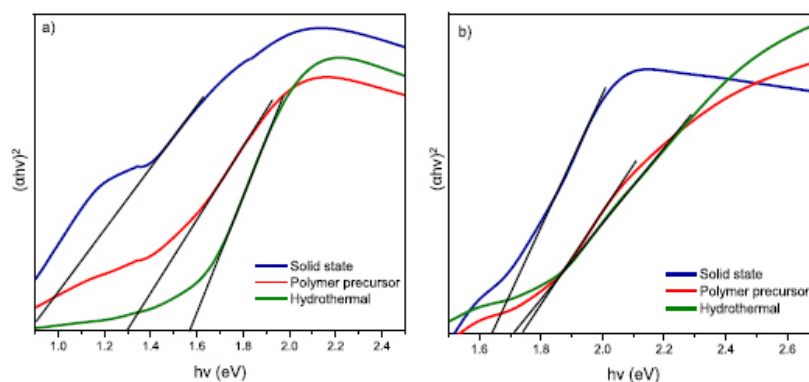


Fig. 5. UV-vis diffuse reflectance spectra of a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .



known, a decrease in the photoluminescence emission intensity indicates an effective separation of the photogenerated charges (electrons and holes) since the photoluminescence emission can be considered as the product of the recombination of the free carriers [26,27]. Fig. 6 shows the PL spectra of (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  prepared by solid state reaction, polymer precursor method and hydrothermal synthesis with an excitation wavelength of 254 nm. As shown in Fig. 6, the spectra show emission bands in the region of blue (450–490 nm), green (490–560 nm) and yellow regions (570–590 nm), being the last ones the strongest in intensity. The sample with highest emission intensity at 575 nm was the obtained by the polymeric precursor method in both ferrites. Whereas the compounds obtained by solid state reaction exhibited the lowest emission intensities and the lowest recombination of charges. Lower recombination of charges is directly related to a more efficient use of the electrons and holes in the oxidation and reduction reactions and higher photocatalytic efficiency [28].

### 3.5. Physisorption analysis

A high surface area can promote an enhanced electron transport in a material, improving the photocatalytic efficiency [29]. As it is well known, the surface area is directly influenced by the method of synthesis. Therefore, we expected differences in this parameter depending on the nature of the preparation method employed. To determine this parameter, physisorption analyses were performed, and the surface areas were calculated applying the theoretic equation of Brunauer Emmet and Teller (BET). The values are summarized in Table 1. As it is observed, the surface areas for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  in all cases were less than  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . In this material, the surface areas were not altered significantly by the method of preparation. However, for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  compounds, the surface area is lower for the sample obtained by solid state and slightly higher for the samples obtained by the polymer precursor method and hydrothermal synthesis. These results correspond to the expected according to the morphologies observed in SEM analyses.

### 3.6. Band structure calculation

The determination of the potentials of the valence band (VB) and conduction band (CB), in other words, the electronic band structure, is of crucial importance in photocatalysis, to know the suitability of a material to perform the oxidation and reduction of water. The CB in these ferrites is composed mainly of Cu 3d or Ni 3d, Fe 3d and O 2p orbitals, while the valence band is composed of O 2p atomic orbitals [30]. Fig. 7 shows the theoretical values calculated and the proposed band structures for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and

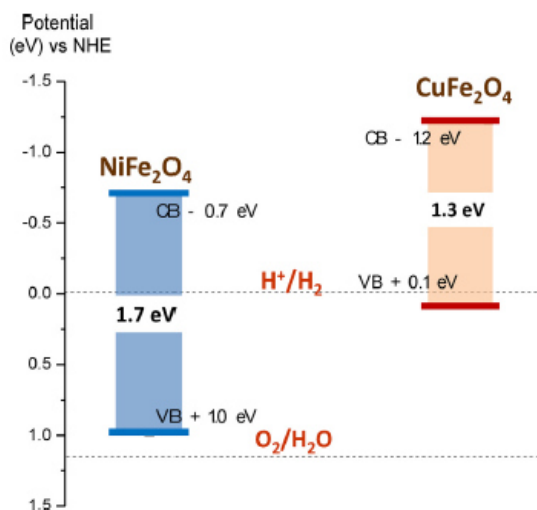


Fig. 7. Calculated band diagram for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  studied in this work. As observed in this Figure, the potential of the conduction band of both compounds is negative enough to reduce water into hydrogen, according to the hydrogen evolution potential ( $\text{E}_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ , 0 V vs. NHE). From this Figure, it is also possible to suggest that  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  would exhibit the highest capacity for water reduction due to the more negative character of its conduction band.

### 3.7. Electrochemical characterization

To study the electrical properties of the materials ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), the electrochemical tests were carried out. These tests allow to study in detail the reactions of oxidation and reduction of the materials, the processes of transference of charges, and to analyze the effect of illumination on the electrical response of the materials.

A potentiostatic technique was used to construct the Nyquist plot. These plots obtained at 0.23 V vs. Ag/AgCl of the samples are showed in Fig. 8, where it is observed a capacitive semicircle in the diagrams for each sample. The diameter size of the semicircle is related to the charge transfer resistance, the two samples showed different semicircle size, indicating that the metallic cation present in each ferrite determines the value of the double layer

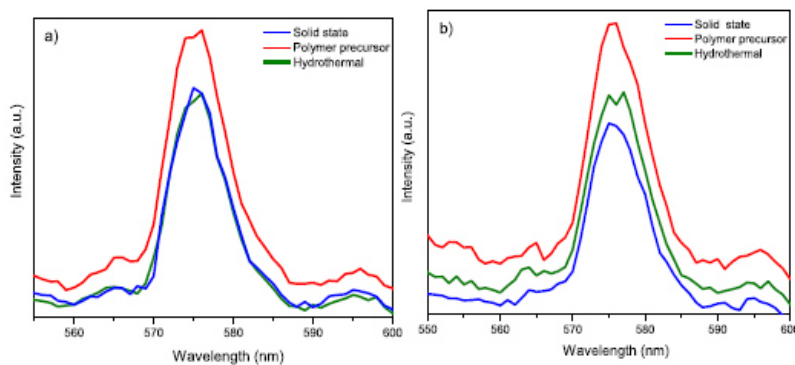


Fig. 6. PL spectra of a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  samples excited at 254 nm.



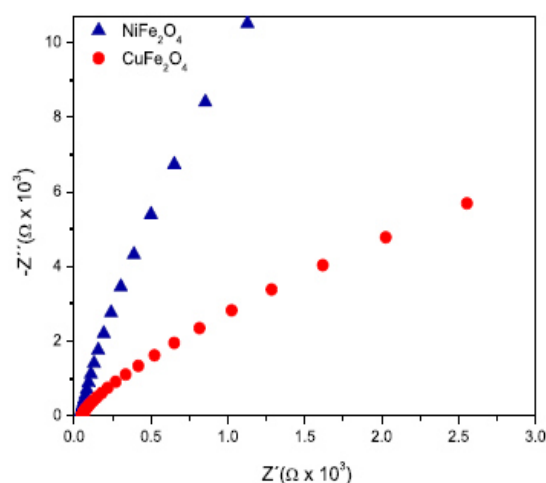


Fig. 8. Nyquist plots of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  samples at OCP vs Ag/AgCl.

capacitance [31]. In this case, the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  exhibited the lowest charge transference resistance value.

To obtain information about the charge transference process of the photocatalysts under UV light (254 nm and 365 nm) and visible light and its impact on hydrogen production, open circuit potential (OCP) measurements were performed for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  samples, choosing for these measurements the samples obtained by solid state reaction. As the materials showed no significant response under visible light, these results are included in Supporting information (Fig. S1).

The effect of illumination on the OCP as a function of time is shown in Fig. 9 (a) 254 nm and (b) 365 nm, for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  materials. In the dark, the OCP is governed by film/solution interface. Upon illuminating materials, the OCP starts to change toward more negative values, this behavior, typical of n-type semiconductors, is associated with electron accumulation on the conduction band and the energy states found below it [32]. When the UV light was interrupted, the OCP slightly changed toward less negative values. This behavior proves the stability of the electron accumulation process. It is important to note that the materials exhibit greater activity under the irradiation with the lamp of 254 nm and almost no activity was observed under the illumination with the lamp of 365 nm and visible light (Fig. S2, Supporting information). Even when the prepared samples exhibit absorption

in the visible light, this light is not energetic enough to promote the excitation of electrons from the valence band to the conduction band of these materials and perform the water-splitting reaction, which was demonstrated with the evaluation of the activity using different light sources. This could be attributed to the presence of energetic states for above of the conduction band of the material, causing that only the electrons promoted in this region present enough energy to perform the reduction of water. To obtain more information about the charge transfer process, the semiconductor properties of the synthesized materials were determined from the Mott-Schottky curves. Both catalysts showed n-type behavior; the data is included in the support information (Fig. S2).

Once that the n-type behavior of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  was determined using the effect of illumination on the OCP as a function of time, photocurrent tests (chronoamperometry) were performed for both materials to register the response of the photocatalytic activity and partial stability of such photocatalysts (Fig. 10). For this specific test, the photocatalyst powders were mixed with water and Nafion<sup>®</sup> (6:1 volumetric ratio) to obtain a homogeneous solution to form a thin film which was supported onto a Vulcan carbon surface to minimize the presence of impurities and organic molecules on the photoelectrode surface. The first parameter determined by this study was the photocatalytic response of these materials under UV and Visible light. As we can observe, visible light illumination (20 W) does not provide the necessary power to induce an efficient separation and transference of charge carriers ( $e^-/h^+$ ) in both photocatalysts, resulting in a negligible current signal registered under the illumination cycles. On the other hand, the UV lamp (250 nm) provides a sufficient power to perform the separation of charge carriers. Because the experiment was carried for a long period (30 min) and wide dark-illumination cycles (180 s), we noticed a gradually diminishing of the photocurrent with respect to the time which indicates a slight decrease of the stability of the photo-generated current induced by degradation processes; it is worth to mention that even when both materials suffer from such effect as we can observe in the upper plots of Fig. 10, both materials showed an efficient photocatalytic response since they generated and eliminated the photocurrent in a very short time. However,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  shows a higher degree of degradation which can be directly related to the photocurrent decrease effect as a function of time (blue dotted line in Fig. 10b). It is also important to mention that photocurrent test confirmed the n-type behavior for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  photocatalysts. Because the high population of electron compared to the deficiency of holes, induces the electrons migration from the working electrode to the counter electrode

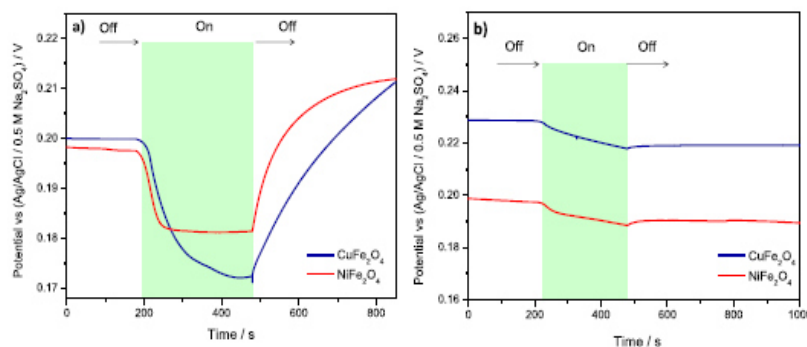


Fig. 9. The time evolution of the open circuit potential (OCP) in the dark (off) and under (a) 254 nm and (b) 365 nm (on) for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

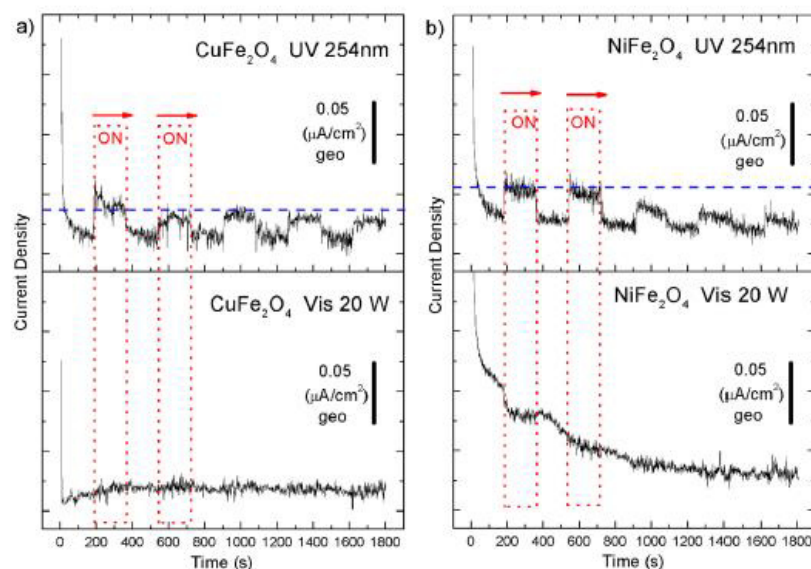


Fig. 10. Photocurrent response curves for a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, both evaluated under UV (254 nm) and Visible (20 W) light radiation.

generating an oxidative photocurrent and confirming the n-type behavior for both photocatalysts.

### 3.8. Photocatalytic activity for hydrogen evolution

The photocatalytic activity of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples were tested on water conversion reaction to produce hydrogen under different irradiation sources (254 nm, 365 nm, and visible light). As the obtained activity under 365 nm and visible light was no significant, in this section we present only the activity under 254 nm. The rest of the results are included in Supporting information (Fig. S3–S4 and Table S1), as well as the emission spectra of the lamps employed in the photocatalytic tests (Fig. S5).

The materials exhibited constant hydrogen evolution for 3 h under UV light. Fig. 11 describes the effect of photocatalysts preparation routes on H<sub>2</sub> evolution activity, in the absence of

electron donors. To the best of our knowledge, this is the first work on reporting the activity of these materials without the use of sacrificial agents. The tendency in the catalytic activity for hydrogen evolution of the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> according to the preparation method is as follows: solid state reaction (105 μmol) > hydrothermal synthesis (29 μmol) > polymer precursor (9 μmol), and for the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples: solid state reaction (52 μmol) > polymer precursor (22 μmol) > hydrothermal synthesis (7 μmol). From these figures, the hydrogen evolution rate was calculated, and the values are presented in Fig. 12.

The highest H<sub>2</sub> evolution rate (336 μmol g<sup>−1</sup>h<sup>−1</sup>) was obtained by CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by solid state. This activity was attributed to the higher crystallinity and photoresponse, and lower recombination observed in the PL spectra. The samples prepared by solid state method showed the highest activity, due to the major crystallite size determined by Scherrer equation. This implies that

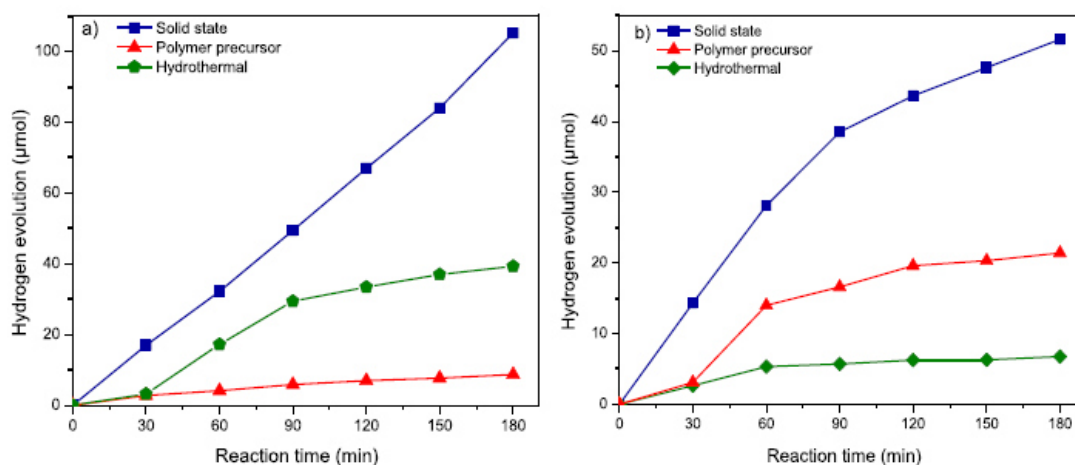


Fig. 11. Effect of photocatalyst preparation routes on a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders.



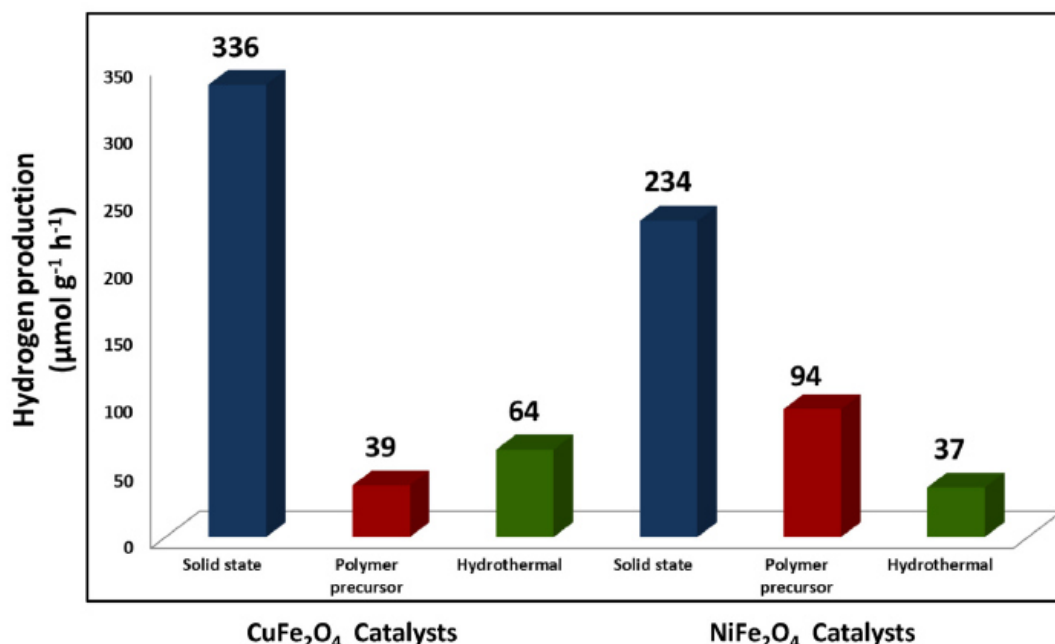


Fig. 12. Average hydrogen evolution rate for the synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts.

the samples obtained by solid state presented a better crystal growth and lower amount of defects in the crystalline structure. As it is well known, defects can act as recombination centers, diminishing the possibility of the charges to participate in the redox reactions and reducing the photocatalytic efficiency.

Additionally, a material with high crystallinity allows an enhanced transport of the photogenerated charges. According to our results, the materials synthesized by solid state exhibited the highest crystallinity, the best charge transport properties, and the lower recombination. This was corroborated by the photoluminescence and photoelectrochemical measurements, as it was discussed in the Sections 3.4 and 3.7. According to the properties observed in the photocatalysts and their photocatalytic performance, a mechanism is proposed and presented in Fig. 13. In agreement with this Figure, the materials developed by solid state exhibit high

crystallinity and low recombination of charges, leading to a higher photocatalytic activity, while the materials prepared by hydrothermal and polymer precursor methods show low crystallinity and higher recombination, which resulted in lower photocatalytic activity.

The CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples prepared by the solid state route exhibited the highest photocatalytic activity, compared to the materials prepared by hydrothermal and the polymer precursor method. After the integral analysis of their physicochemical properties, we determined that the solid state reaction promote a higher crystallinity in the samples. Though some of the samples obtained by the hydrothermal and polymer precursor method showed higher surface areas, the crystallinity of the samples was found as the principal factor affecting the performance of the materials.

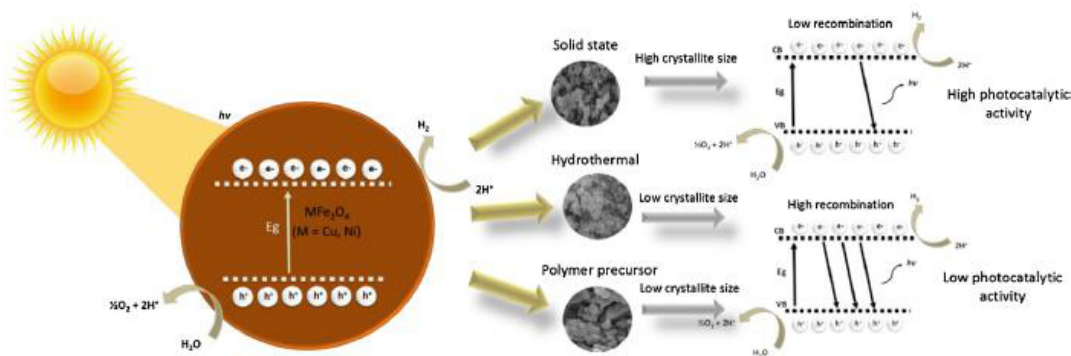


Fig. 13. The proposed mechanism of the photocatalytic hydrogen evolution over CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by solid state, hydrothermal and polymer precursor method.

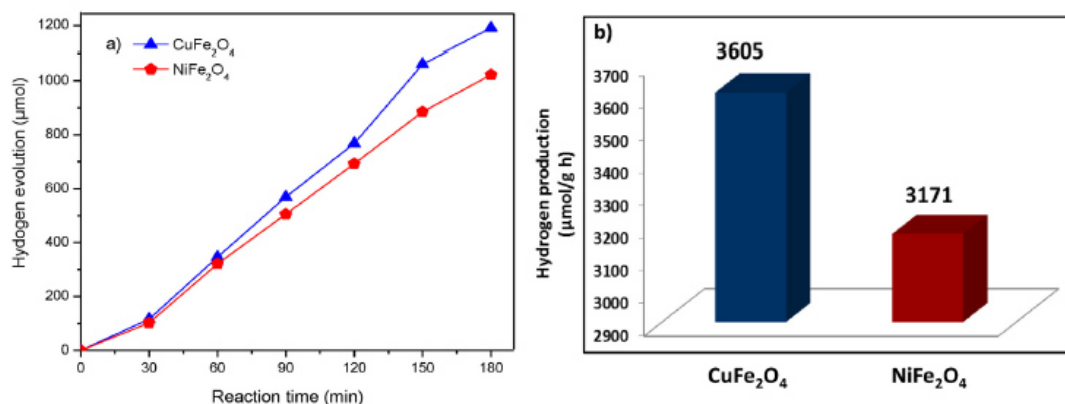


Fig. 14. a) Effect of the sacrificial agent on hydrogen generation by CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. b) Summary of the catalytic activities.

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exhibited higher activity than NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and it was attributed to the more negative character of its conduction band, as it was discussed in the band diagram calculation section.

All samples exhibited activity only under UV light (254 nm). The samples irradiated at 365 nm and visible light exhibited no response, which was attributed to the presence of energetic states above of the conduction band of the materials, causing their inactivity under low energetic radiation.

### 3.9. Effect of the use of a sacrifice agent

It has been reported that pure CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cannot easily split water into hydrogen and oxygen in the simple aqueous suspension systems, due to the undesired electron-hole recombination. Thus, sacrificial reagents are used to prevent this process [33]. For this reason, the photocatalytic activity of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was studied into a 0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>–0.35 Na<sub>2</sub>S solution. For these experiments, the samples obtained by solid state methods were selected. The results are shown in Fig. 14.

These results reveal that the hydrogen evolution rate exhibited by CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3605 μmol g<sup>−1</sup> h<sup>−1</sup>) is higher than that reported in the literature (1720 μmol g<sup>−1</sup> h<sup>−1</sup>) [10]. In the case of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the activity of the material obtained in this work (3171 μmol g<sup>−1</sup> h<sup>−1</sup>) is also higher than the reported previously (1607 μmol g<sup>−1</sup> h<sup>−1</sup>) [12]. However, a comparison is difficult to make considering that different irradiation sources and sacrificial agents were employed. In this work, the hydrogen production in the presence of a sacrifice agent increased 10 times for the copper spinel, leading to a generation rate of 3605 μmol/g h. In the case of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the activity increased up to 19 times, obtaining a rate of 3171 μmol/g h. The use of the solution of 0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>–0.35 Na<sub>2</sub>S as sacrificial agent conducts to the formation of intermediate compounds (as thiosulfate, disulfide, tetrasulfide, free sulfur and hydroxyl radical) that are oxidized instead of water, consuming the holes and leaving the electrons free to perform the reduction of water, which reduces the recombination phenomena and improves the photocatalytic efficiency [34].

## 4. Conclusions

In summary, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> have been successfully prepared via solid state reaction, polymeric precursor, and hydrothermal method. For the first time, we report the photocatalytic activity of these materials without the use of sacrificial agents. The materials prepared by solid state exhibited the highest

activities (336 and 234 μmol g<sup>−1</sup> h<sup>−1</sup> for CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectively), and it was attributed to the highest crystallite size in the samples obtained by this method. Although hydrothermal and precursor method promoted higher surface areas, the results suggested this factor was not as determinant as the crystallite size on the photocatalytic performance.

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exhibited higher activity than NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, due to the electronic band structure of this material, which presents a more negative potential to perform the reduction of water. The activity of the samples was studied under three different irradiation sources: 254 nm, 365 nm, and visible light, exhibiting activity only under 254 nm. This phenomenon was attributed to the presence of electronic states above of the conduction band of the materials, causing their inactivity under low energetic radiation. Finally, the effect of the addition of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>S solution as a sacrificial agent was studied, leading to an increase of more than 10 times in the activity of the bare photocatalysts. For the best of our knowledge, the activities obtained in this work are higher compared to the reported in the literature for these compounds.

## Acknowledgments

This research was supported by CONACYT (CB-2014-237049, NRF-2016-278729, PDCPN-2015-01-487), FIC-UANL (PAICYT-IT467-15), SEP (PROFOCIE-2014-19-MSU0011T-1, PRODEP-103.5/15/14156). A. Soto-Arreola thanks to CONACYT for scholarship No. 441535.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.02.016>.

## References

- [1] H. Yang, Z. Jin, H. Hu, G. Lu, Y. Bi, Fabrication and behaviors of CdS on Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> thin films photoanodes, *RSC Adv.* 7 (2017) 10774.
- [2] X. Liu, G. Dong, S. Li, G. Lu, Y. Bi, Direct observation of charge separation on anatase TiO<sub>2</sub> crystals with selectivity etched {001} facets, *Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2917–2920.
- [3] N. Karthigayan, P. Manimuthu, M. Priya, S. Sagadevan, Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cu Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films for anode material in Li-ion batteries, *Nanomater. Nanotechnol.* 7 (2017) 1–5.
- [4] Y. Fu, Q. Chen, M. He, Y. Wan, X. Sun, H. Xia, X. Wang, Copper ferrite-graphite hybrid: a multifunctional heteroarchitecture for photocatalysis and energy storage, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 11700–11709.



## ANEXO C. Segundo artículo científico publicado

Journal of Photochemistry &amp; Photobiology A: Chemistry 364 (2018) 433–442



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry &amp; Photobiology A: Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jphotochem](http://www.elsevier.com/locate/jphotochem)Improved photocatalytic activity for water splitting over  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  and  $\text{Ni}$ ) type-II heterostructuresAurora Soto-Arreola<sup>a</sup>, Ali M. Huerta-Flores<sup>a</sup>, J.M. Mora-Hernández<sup>b</sup>, Leticia M. Torres-Martínez<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México<sup>b</sup> CONACYT – Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México

## ARTICLE INFO

## Keywords:

$\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$   
Photocatalysis  
Hydrogen evolution  
Type II heterostructure

## ABSTRACT

Novel heterostructures based on spinel-structured ferrites ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) coupled to  $\text{ZnO}$  were prepared to enhance the photocatalytic activity of the pure materials for hydrogen evolution from water splitting. The loading of  $\text{ZnO}$  played a determinant role in the enhancement of the photocatalytic activity, being 3% the optimal amount. The heterostructures exhibited suitable photocatalytic activity and stability under UV light. The catalytic activity of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  3% was 1.3 times higher than the activity of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , while the performance of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  3% was 1.6 times higher than  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . This improvement in the activity was attributed to an appropriate coupling of the electronic bands of the semiconductors to form the heterostructure, allowing enhanced charge transference in the interface of the semiconductors and a reduction in the recombination, which lead to a higher photocatalytic activity.

## 1. Introduction

Hydrogen ( $\text{H}_2$ ) has been identified as a potential energy carrier and as it is obtained from renewable sources it is considered as an environmental-friendly alternative technology to fossil fuels, capable of satisfying the current energy demand of human society [1–3]. Photocatalytic hydrogen generation from water splitting should be an ideal way. However, the low efficiency of the reaction limits the application on a large scale [4–6]. New research indicates that the efficient separation of charges in semiconductors, including the use of co-catalyst, doping, and solid solutions formation [8–10]. In recent reports the performance of type-II heterostructures has shown an improvement in the separation of photogenerated charges by the staggered band alignment [7,11,12]. Hence in this work, we propose to implement this strategy to design highly efficient photocatalysts.

Spinel-type oxides,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ , etc.), have been considered as promising materials for photocatalytic  $\text{H}_2$  production due to their various advantages as good stability, easy synthesis, as well as their low cost. Within this materials group, the copper ferrite ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) and nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) have received increasing attention as result from their interesting properties like easy recycling, magnetic behavior,

chemical and structure stability, several redox metal states and wider visible region absorption. However, these powdered oxides have showed a low surface area, irregular morphology, and agglomeration of the particles, which generates a limited catalytic activity. Therefore, it has been reported that the formation of type-II heterostructures (e.g.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{graphene oxide}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{graphene}$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) has improved greatly their performance for the degradation of water pollutants (chromate VI, methylene blue MB, methyl orange MO, 4-CP, etc.), photocatalytic and photoelectrochemical  $\text{H}_2$  production and the conversion of  $\text{CO}_2$  into methanol [13–26]. Additionally, core-shell heterostructures of the type  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  with enhanced electrical and magnetical properties for microwaves absorption have been developed [27].

On the other hand, it has been argued that the formation of heterostructures with materials of different dimensionality (0D, 1D, 2D, 3D), could provide a greater stability against aggregation, faster electrical pathways for the transport of electrons to increase effective light trapping, avoiding the recombination phenomenon and hence, obtaining improved photocatalytic efficiencies [28,29].

Thus, the main objective of this work was to develop type-II heterostructures combining, by a simple method, the copper ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [leticia.torres@uanl.edu.mx](mailto:leticia.torres@uanl.edu.mx), [lettortres@yahoo.com](mailto:lettortres@yahoo.com) (L.M. Torres-Martínez).<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.033>

Received 17 March 2018; Received in revised form 25 May 2018; Accepted 18 June 2018

Available online 19 June 2018

1010-6030/ © 2018 Published by Elsevier B.V.

and nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) ferrites, with a simple oxide (ZnO) of exceptional physicochemical properties, easy synthesis, flexible morphologies in addition to the perfect matching of their conduction band (CB) and valence band (VB) levels [30,31]. To date, the photocatalytic water splitting ability of the  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) heterostructures has not been reported. Additionally, the photocatalytic tests were carried out without sacrificial agents and free of noble metals. The structural, morphological, optical, textural and photoelectrochemical properties of the heterostructures prepared in different proportions were analyzed in detail.

## 2. Experimental section

### 2.1. Synthesis of the $\text{MFe}_2\text{O}_4$ precursors

The  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  precursors were prepared by solid-state reaction using  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.99% Sigma Aldrich) and Cu ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) $_2$   $\text{H}_2\text{O}$  (98.1% Ferromont) or Ni ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) $_2$   $\text{H}_2\text{O}$  (99.9% Ferromont) as reagents in a molar ratio 1:2 of Cu or Ni precursor to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectively. The precursors were mixed in an agate mortar using 3 ml of acetone as a dispersing agent. The powders were thermally treated in air atmosphere at 900 °C for 24 h with a heating rate of 3 °C min<sup>-1</sup>.

### 2.2. Synthesis of the ZnO precursor

The precursor was prepared by dissolving 3 g of Zn ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) $_2$   $\text{H}_2\text{O}$  (99.3% Ferromont) in 50 ml of distilled water. The pH of the solution was brought to 8 by dropwise addition of ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , DEQ). Before transferred to a Teflon-lined autoclave 0.3 g of polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich) was added. The temperature of the autoclave was maintained constant at 120 °C for 14 h in a furnace. The autoclave was then allowed to cool to room temperature. The product obtained was washed three times with water and alcohol, and then dried at 80 °C for two hours.

### 2.3. Fabrication of the $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ heterostructure

The ZnO was added in different proportions (1, 3 and 5%) to the ferrites using the particulate composition method, which consist solely of the physical mixture of the powdered materials in an agate mortar using 3 ml of acetone as a lubricant, for obtaining a uniform mixture. 5 g of each composition were prepared. For the  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  1% heterostructure, 4.95 g of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  were mixed with 0.05 g of ZnO. The same procedure was employed for the other compositions. For the simplest visualization of the graphics, we employ the abbreviations CFO and NFO for referring to  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , respectively. For ZnO, the abbreviation ZO is used.

### 2.4. Materials characterization

X-ray diffraction measurements (XRD) were conducted using a Bruker D8 Advance diffractometer operating at 40 kV and 40 mA with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) in the  $2\theta$  range of 10–70°. The scanning electron microscopy (SEM) images were acquired on a JEOL-6490LV electron microscope, in the secondary electron mode, and under high vacuum at 20 kV. Elemental quantification of the powders was performed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The energy band gap ( $E_g$ ) was determined by Kubelka-Munk function; the samples were analyzed between 200 and 1500 nm using a UV–vis NIR (Cary 5000) spectrophotometer coupled with an integrating sphere for diffuse reflectance measurements. Photoluminescence spectra (PL) were obtained using a fluorescence spectrometer (Agilent Cary Eclipse) with an excitation wavelength of 254 nm. The conduction and valence band potentials of the semiconductors at the point zero charge can be calculated using the empirical equation:  $E_{\text{VB}} = E^\circ - E^\circ + 0.5E_g$ , here  $E_{\text{VB}}$  is the valence band edge potential,  $E^\circ$  is the absolute electronegativity

of the semiconductor,  $E^\circ$  is the energy of the free electrons on the hydrogen scale ( $\sim 4.5 \text{ eV}$ );  $E_g$  is the band gap energy of the semiconductor and  $E_{\text{CB}}$  the bottom of the conduction band, can be determined by  $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g$  [32].

Electrochemical measurements were performed using a potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N. A standard three-electrode quartz cell with 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous solution was used for the experiments. A Pt plate and an Ag/AgCl electrode were used as counter electrode and a reference electrode, respectively. And for the working electrode, the photocatalysts were mixed with water and Nafion to form a thin film which was supported onto a glassy carbon surface. The photocurrents were performed under UV (254 nm and 4400  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ).

### 2.5. Photocatalytic test

The water splitting test was carried out in a 250 ml Pyrex reactor at room temperature. Firstly, 0.1 g of photocatalyst was dispersed in 200 ml of deionized water by vigorous stirring, without the presence of any sacrificial agent; subsequently,  $\text{N}_2$  was bubbled through the reaction mixture for 30 min to remove the dissolved oxygen. A pen ray lamp (UVP, 254 nm, and 4400  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) was used as light source. A UV-light lamp was selected as excitation source due to the results presented in our previous study on these metal ferrites [48]. The hydrogen concentration was monitored using a gas chromatograph (Thermo Scientific) equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and fused silica capillary column (30 m  $\times$  0.53 mm). The analysis was carried out at 30 min intervals for 3 h.

## 3. Results and discussion

### 3.1. X-ray diffraction

To determine the crystalline properties of the heterostructures XRD analyses were performed for all advanced structures. Figs. 1 and 2 show the X-ray diffraction patterns for copper and nickel ferrites modified by addition of zinc oxide (1, 3 and 5% ZnO), as well as the X-ray diffraction patterns of the pure compounds ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). As reference, we include the XRD pattern of wurzite-type ZnO synthesized by hydrothermal method in Fig. S1 (Supporting information). Regarding the heterostructures, their X-ray diffraction patterns reveal the typical ferrites structure;  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  presents a tetragonal structure (JCPDS card No. 034-0425) meanwhile  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  presents a cubic structure (JCPDS card No. 01-044-1485). In addition, both figures present the distinctive crystallographic planes of the hexagonal ZnO phase. The peaks exhibit low intensity due to the low concentration of ZnO in the heterostructures. The positions of the diffraction peaks of ZnO are in

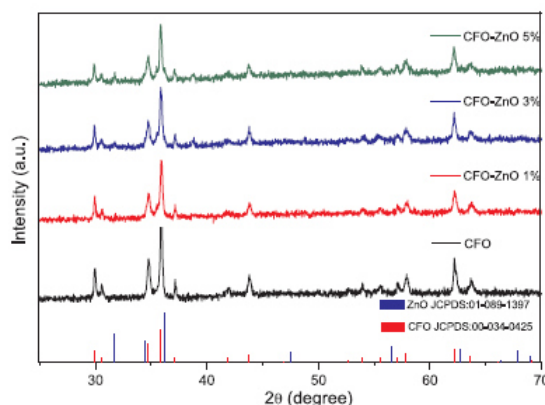


Fig. 1. XRD diffraction patterns of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  heterostructures.



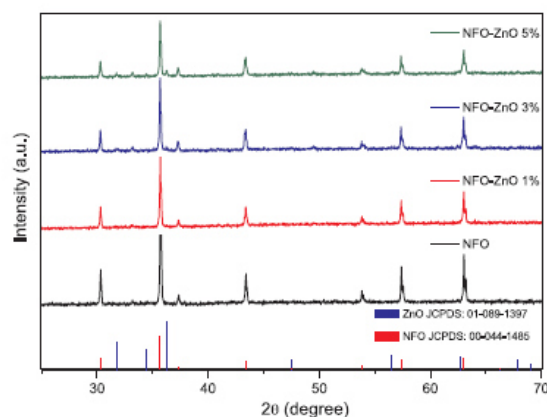


Fig. 2. XRD diffraction patterns of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  heterostructures.

Table 1

Physicochemical properties of the  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ni}$ ) materials studied in this work and their photocatalytic activity for hydrogen evolution.

Photocatalyst	$E_g$ (eV)	$S_{\text{H}_2}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Crystallite size (nm)	$\text{H}_2$ evolution ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	1.2	< 4	39	336
$\text{CFO-ZnO 1\%}$	1.1		37	101
$\text{CFO-ZnO 3\%}$	1.1		35	441
$\text{CFO-ZnO 5\%}$	1.1		37	60
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	1.6		59	234
$\text{NFO-ZnO 1\%}$	1.6		59	88
$\text{NFO-ZnO 3\%}$	1.6		58	380
$\text{NFO-ZnO 5\%}$	1.6		53	97
ZnO	3.0		52	104

agreement with the joint committee for powder diffraction standard (JCPDS) (refer to JCPDS card No. 01-089-1397). In order to study a possible modification of the crystals arrangements by the addition of ZnO to the ferrites structures, the average crystallite size was determined by the Scherrer's equation ( $d = k\lambda/B\cos\theta$ ), where  $d$  is the powder crystallite size,  $\lambda$  the wavelength of  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ),  $B$  the full width at half maximum (FWHM) intensity of the peak in radian,  $\theta$  the Bragg's diffraction angle and " $k$ " is a constant usually equal to 0.9 based on the broadening of the main peaks at  $2\theta = 35.9^\circ$  and  $35.7^\circ$  for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ , respectively [33]. It was determined that the crystallite size does not change as function of the addition and increase of ZnO (Table 1) the average crystallite sizes of for the photocatalyst powders were determined to be 36 nm and 57 nm for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  (1, 3, and 5%) and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  (1, 3 and 5%), respectively.

### 3.2. Scanning electron microscopy

The scanning electron microscopy technique was employed to analyze and determine the specific morphology, and atomic composition of the heterostructures obtained  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ . Micrographs of Figs. 3a and 4a show irregular and agglomerated particles with average branches edges of  $1 \mu\text{m}$  corresponding to copper and nickel ferrites, respectively, synthesized by the solid-state reaction method. On the other hand, Fig. 3b shows the micrograph for the ZnO sample obtained by a hydrothermal method. It is worth to notice that most particles present a hexagonal bar morphology which is a typical characteristic caused by particular nucleation, growing, and crystallization process extensively reported for ZnO structures [34–39]. Such hexagonal structures show different lengths and thicknesses in all cases smaller than  $4.5 \mu\text{m}$ . As expected, in Fig. 3 we can see how the addition of ZnO

1% to the copper ferrite does not show a remarkable difference in the distribution of particles in the micrograph. However, an important change can be appreciated with the addition of ZnO 3%, an increase of hexagonal ZnO particles in the micrograph but also the agglomeration and sintering of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  to form larger particles. This is common in materials prepared by solid state reaction and is not related with the incorporation of ZnO. Finally, at ZnO 5%, a greater amount of hexagonal ZnO particles it is mixed with  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  particles.

On the other hand, for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  the addition of ZnO has the same effect regarding the presence of the simple oxide onto the initial sample depending the concentration degree (Fig. 4). Nevertheless, for all ZnO concentrations, the initial  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  morphology remained unaffected. Regarding the mass composition of both Cu and Ni ferrites with the addition of ZnO 1%, a quantitative analysis was obtained by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), the qualitative and quantitative compositional analyzes confirm an amount close to 1% wt. in agreement with the expected results (Fig. 5a and b). The other heterostructures were analyzed and the results are included in Tables S1, S2, Figs. S2 and S3.

### 3.3. UV–vis diffuse reflectance spectroscopy

The UV–vis diffuse reflectance spectra of ZnO,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , and the heterostructures with ZnO are presented in Fig. 6. The band gap of a semiconductor can be calculated from the absorption band, where a short wavelength indicates a high band gap, according to the equation  $E_g = hc/\lambda$ , where  $h$  is the Planck constant,  $c$  is the speed of light in vacuum, and  $\lambda$  is the wavelength associated to the absorption band of the material [40]. For comparison, the Tauc plots of the samples were calculated and they are included in Fig. S4 and S5 (Supporting information). In Fig. 6 an absorption band around 350 nm is observed, corresponding to the electronic band to band transition in ZnO. The calculated  $E_g$  of the ZnO employed for the formation of the heterostructures is 3.0 eV.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  exhibit continuous absorption spectra in the range of 200–750 nm in the case of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , and 200–630 nm in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , this is in agreement with the characteristic dark brown color of the powders. The band gap determined from the spectra is 1.2 eV and 1.6 eV for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , respectively.

In the heterostructures with ZnO, two main absorption bands are observed, the first corresponding to ZnO and the second to the metal ferrites. The band absorption of the ZnO in the heterostructures exhibit a slight red shift in the absorption band, involving a band gap narrowing caused by the presence of the metal ferrites. Considering that the metal ferrites are the majority component of the heterostructures, we used the second transition for the calculation of the band gap energy. The results are summarized in Table 1. In the heterostructures, the presence of ZnO caused an increase in the absorption in the UV region. In the visible region, no significant change was observed. Therefore, there was no significant change in the band gap values of the heterostructures compared to the band gap of the pure  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

### 3.4. Photoluminescence spectroscopy

Photoluminescence spectroscopy is a powerful technique to explore the electronic structure of semiconductors, defects present in the crystalline structure, and the processes of migration, transference, separation, and recombination of charges in the materials [41].

In the semiconductor photocatalyst, the absorption of a photon can generate an electron-hole pair, resulting from the promotion of an electron from the conduction band to the valence band. When the electron returns to the valence band and recombines with the hole, energy is liberated in the form of a photon (light emission), which can be studied in a photoluminescence analysis [42].

Therefore, the electron-hole recombination rate is related to the PL intensity. If the material exhibits high recombination, the number of photogenerated charges available to participate in the redox reactions

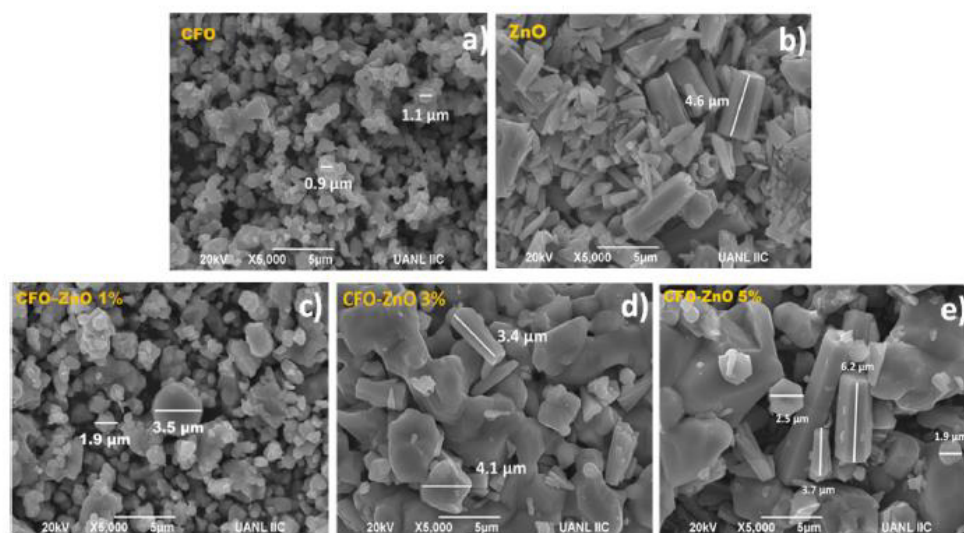


Fig. 3. Micrographs of pure  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (a),  $\text{ZnO}$  (b) and their  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnO}$  (1, 3 and 5%) heterostructures (c–e).

with the adsorbed species in the surface and the overall photoactivity of the material is reduced.

Fig. 7 presents the photoluminescence spectra of the heterostructures  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnO}$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnO}$ , using an excitation wavelength of 254 nm. In these spectra, we observe peaks centered at 575 nm and 420 nm, for the heterostructures of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnO}$  and

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnO}$ , respectively. The PL spectrum of the heterostructures demonstrated that the recombination in the pure metal ferrites is reduced by the incorporation of an optimal amount (3%) of  $\text{ZnO}$ . These heterostructures showed the lower PL emission. It is suggested that these materials exhibit the highest efficiency in the separation of charges, associated with an improvement in the photocatalytic activity.

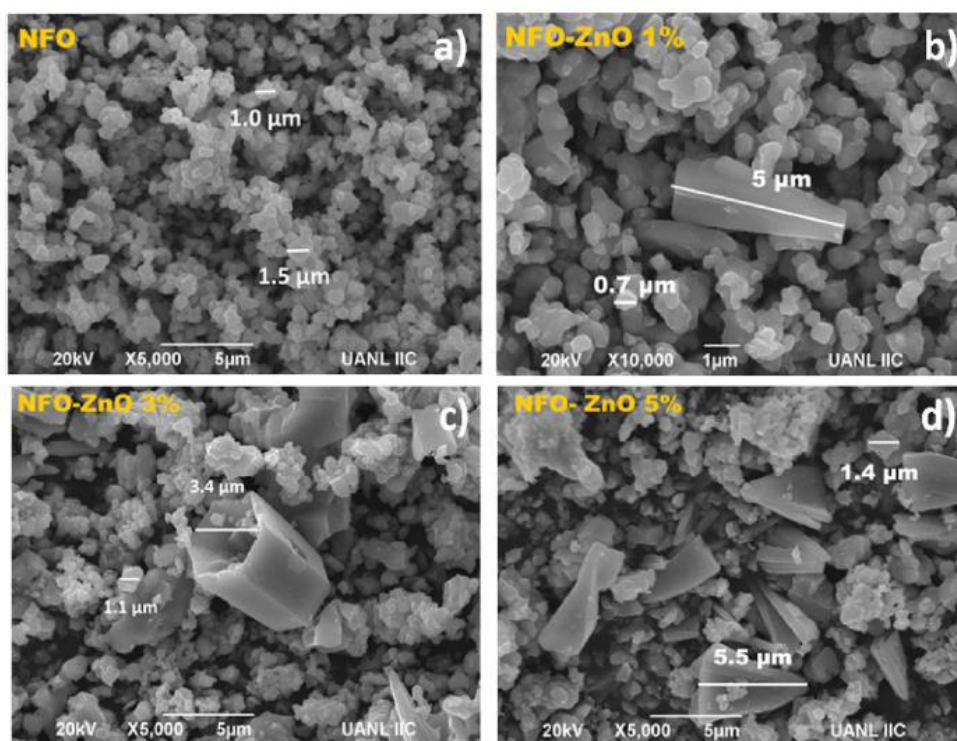


Fig. 4. Micrographs of pure  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (a) and their  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnO}$  (1, 3 and 5%) heterostructures (b–d).



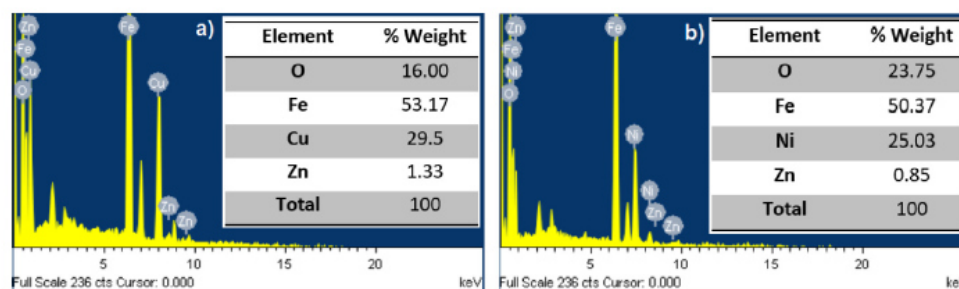


Fig. 5. EDXS spectrum of a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 1% and b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 1% heterostructures.

Based on this, we propose that the electrons generated in the metal ferrites are transferred to the conduction band of ZnO, and the holes in ZnO are transferred to the valence band of the metal ferrites, promoting separation of the electron-hole pairs and reducing the recombination and the PL intensity.

When a different amount of ZnO is used (1 and 5%), the recombination is higher than the observed in the bare metal ferrites. This could be attributed to an inappropriate coupling of ZnO particles over the metal ferrites, which does not allow enhancement in the charge transport and the particles act as recombination centers, reducing the photoactivity of the material.

### 3.5. Electrochemical characterization

Electrochemical evaluations were performed for the simple oxides and heterostructures to study the redox reactions involved at the surface – aqueous medium interface, but also to understand the charge transference process by analyzing the effect of illumination on the photocatalytic response of such materials. Nyquist plots (Fig. 8) were obtained by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique which was performed in a 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and characterized over the frequency range from 100 kHz to 1 Hz, at OCP with the AC signal amplitude being  $\pm 10$  mV (vs. Ag/AgCl 3 M). The photocatalytic powders were mixed with water and Nafion® (6:1 volumetric ratio) to obtain a homogeneous slurry which was deposited onto polished glassy carbon support.

Although we may assume all the Nyquist plots (Fig. 8) represent capacitive semicircles and that the diameter size of the semicircle is related to the charge transfer resistance [43], we have to take into account that the thin film of photocatalytic material coated onto our

electrode represents a system composed by a circuit with an electrode interface [44]. In this way, it is important to notice that to a greater or lesser degree all the Nyquist plots present the capacitive semicircle (frameworks in Fig. 8a–c) but also a “diffusive tail” in the low-frequency range representative of diffusional processes at the electrode – solution interface (Warburg impedance) [45].

Fig. 8a shows the Nyquist plots for CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and ZnO, from this plot it is clear that ZnO presents the highest semicircle diameter and diffusional slope, in this way the charge transference resistance value for these three materials is ZnO > NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Regarding the heterostructures MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cu and Ni) with ZnO; in Fig. 8b, we can observe the Nyquist plots for CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO (1, 3, and 5%), despite the materials with a ZnO concentration of 1 and 5% present smaller diffusional slopes, they also presented a more defined semicircle at high frequencies. This capacitive signal is directly related with the charge transference processes at the interface electrode – solution. On the other hand, instead of the capacitive signal, the diffusive slope is most notable for CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 3%. Therefore, we can suggest the charge transference resistance for CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 3%, can be interpreted as a constant stationary process (Warburg impedance) which facilitates the separation of the electron-hole pairs by a decrease in the charge transference resistance of the capacitive double layer [46]. Finally, from Fig. 8c, we can observe that both capacitive and diffusive resistive elements are the lowest for NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 3% which can be an important parameter to explain a scarce charge transference resistance and therefore a high photocatalytic activity [47].

The charge transference processes induced at the interfaces of metallic ferrites (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; M = Cu and Ni) and heterogeneous structures (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO) were studied by recording potential transients under UV light (254 nm) at open circuit potential (OCP). The effect of

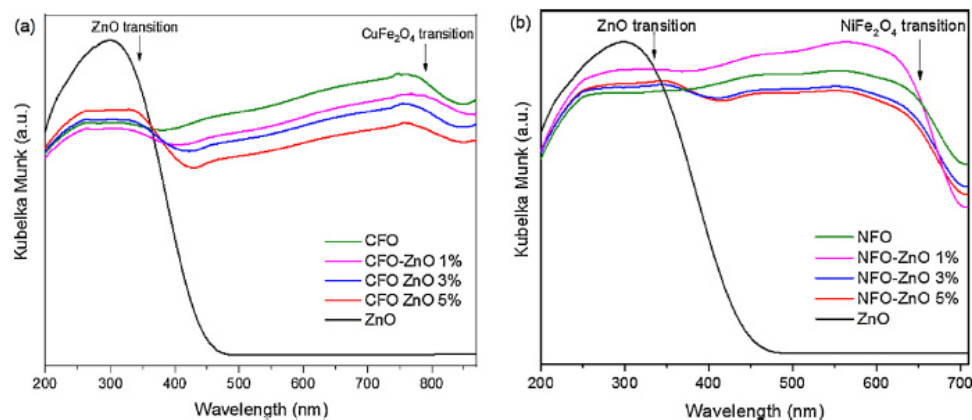


Fig. 6. UV-vis diffuse reflectance spectra of (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterostructures with ZnO.

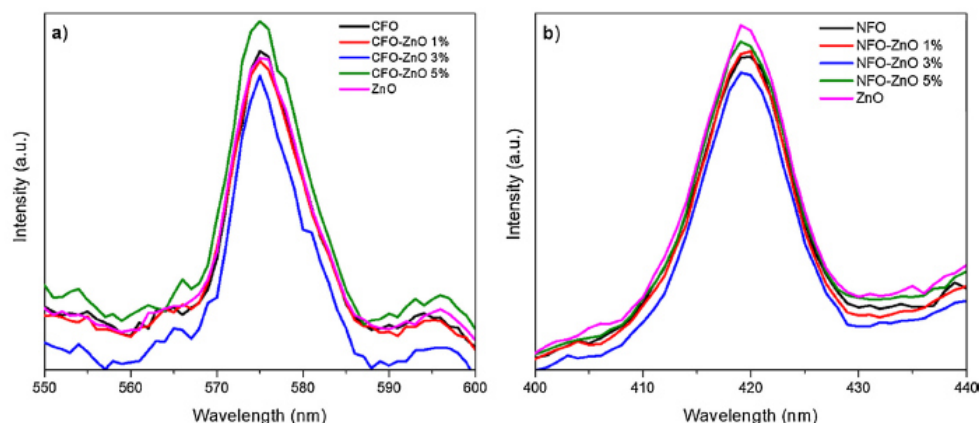


Fig. 7. Photoluminescence spectra of (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  heterostructures with ZnO.

illumination on the OCP as a function of time for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , and ZnO is shown in Fig. 9a. For all materials the OCP value in the dark is governed by the film/solution interface interaction; upon illuminating materials, the OCP starts to change toward more negative values, this behavior is typical of n-type semiconductors and it is associated with the electron accumulation on the conduction band and the energy states found below [48]. Even when all materials present an n-type behavior, a remarkable difference can be observed between ZnO and ferrites. ZnO

presents a lower OCP value but also under illumination the potential changed suddenly towards more negative value where it stabilizes, this effect can be attributed to constant and high stability of the electron accumulation process. On the other hand, the OCP variation for metallic ferrites is not as visible as ZnO and decreases gradually as a function of time which indicates a continuous separation and accumulation, but also less number of electrons [49]. When the illumination was interrupted, the OCP of these three materials slightly changed

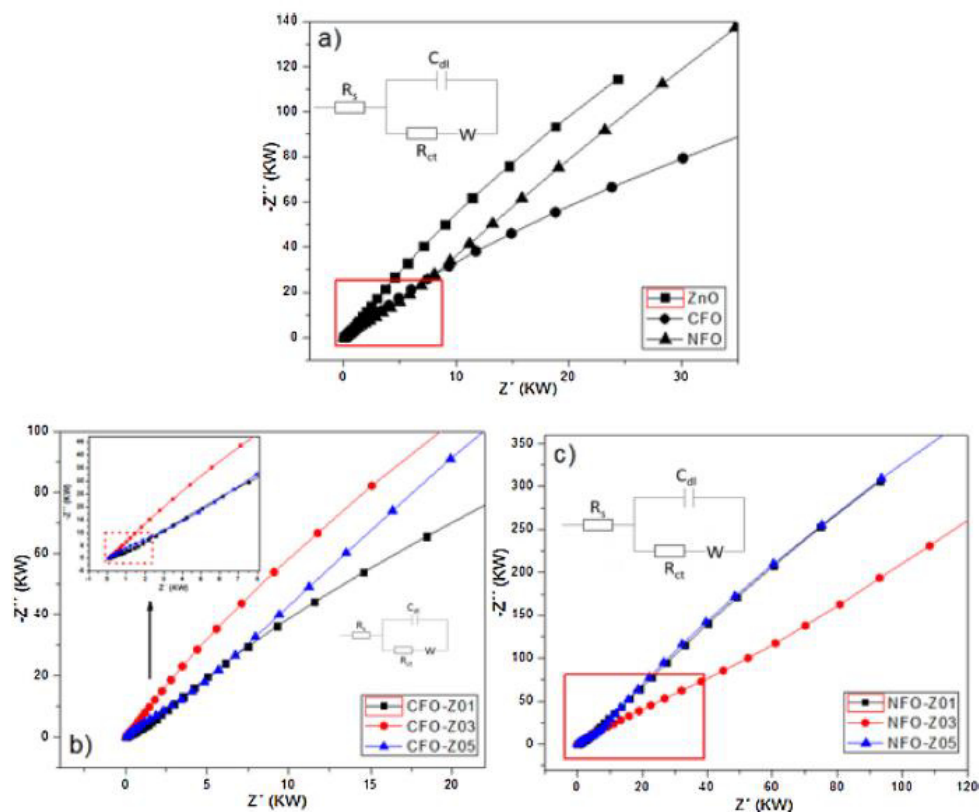


Fig. 8. Nyquist plots of a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and ZnO samples, b) CFO-ZnO (1, 3 and 5%) and c) NFO-ZnO (1, 3 and 5%) at OCP vs Ag/AgCl.



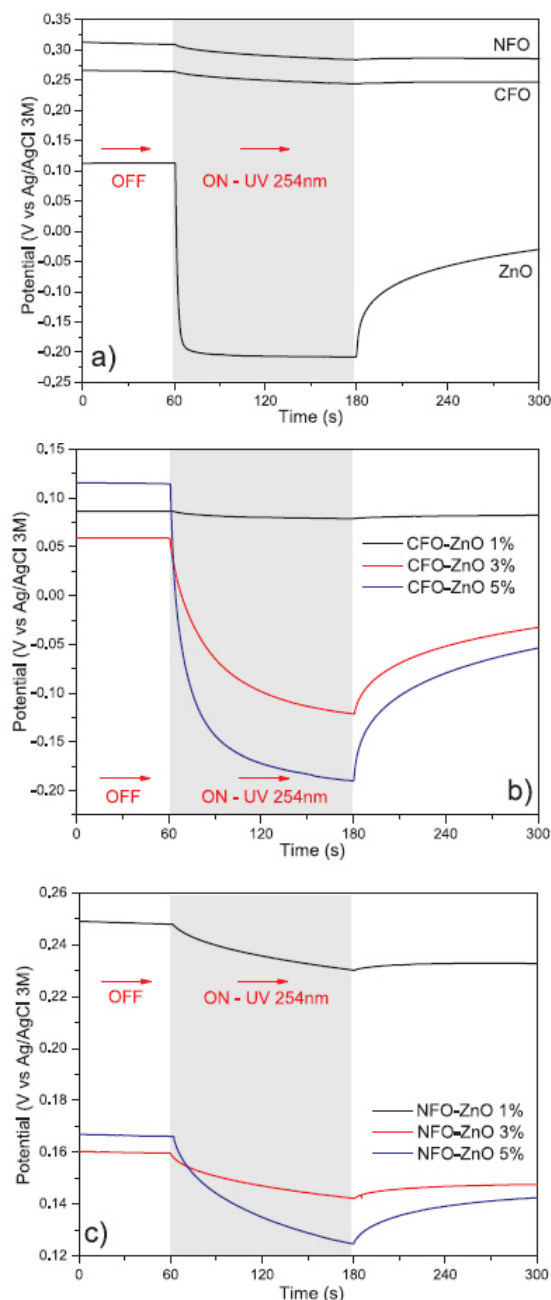


Fig. 9. The time evolution of the open circuit potential (OCP) in the dark (off) and under (a) 254 nm a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and ZnO samples, b) CFO-ZnO (1, 3 and 5%) and c) NFO-ZnO (1, 3 and 5%) at OCP vs Ag/AgCl 3 M.

oward less negative values. This behavior proves stability of the electron accumulation process.

Regarding the heterogeneous structures, they present a similar electrocatalytic behavior as a function of the ZnO added to the primary structure (1, 3 and 5%). As we can observe in Fig. 9b and c, the change of the OCP value is more obvious for the heterostructures containing a

higher amount of ZnO; additionally, the stability of potential under illumination is not so stable as pure ZnO which indicates a mixed interaction characteristic of a typical heterostructure [50,51].

To gain information on the charge recombination processes which take place in the materials studied in this work, photocurrent transient tests were performed to register the response of the photocatalytic activity and partial stability. Fig. 10a shows the photocurrent transients for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , and ZnO at OCP and under UV irradiation (250 nm). Since the plot (Fig. 10a) presents a brake scale in the Y axis, it is evident how ZnO presents a much higher photocurrent under lighting conditions than  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Regarding these two last materials,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  presented higher photocurrent compared to  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  as was previously reported [48]. The enhancement of photocatalytic activity of ZnO it is attributed to the higher separation efficiency of electron-hole pairs caused by the rapid photo-induced charge separation and the inhibition of the recombination of electron-hole pairs, increasing the number of holes participated in the photocatalytic oxidation response [15]. Regardless of the intensity of the generated photocurrent, we can point out that all the materials showed an efficient photocatalytic response since they generated and eliminated the photocurrent in a very short time. Talking about the heterostructures  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  and  $\text{Ni}$ ) in Fig. 10b, we can observe that  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  photocatalysts presented a moderate but constant photocurrent response which increases slightly by the ZnO concentration. Similarly,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  heterostructures show this photocurrent increasing pattern as a function of the increase of ZnO; however, for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  3% and 5%, the generated photocurrent under the UV lamp exceeds the range of values presented by the rest of heterostructures by one magnitude order in current density. In this way, due to a high electron population compared to the deficiency of holes, the majority charge carriers are migrated from the working electrode to the counter electrode generating an oxidative photocurrent and confirming the n-type behavior for  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  and  $\text{Ni}$ )-ZnO photocatalysts being the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  materials those who presented the best rapid photo-induced charge separation and the inhibition of recombination induced by a better separation efficiency of ZnO.

### 3.6. Photocatalytic hydrogen evolution over the heterostructures $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ ( $\text{M} = \text{Cu}$ , $\text{Ni}$ )

The photocatalytic activity of the as-prepared heterostructures was evaluated for the hydrogen evolution from water splitting in pure water under UV light. The results are shown in Fig. 11. The evolution of hydrogen versus time shows a linear behavior, indicating a constant production of hydrogen during the time of reaction. In Fig. 12 and Table 1, a summary of the photocatalytic activity and the physicochemical properties of the materials is presented. The heterostructures prepared with 3% of ZnO showed the highest efficiencies for the hydrogen production, compared to the pure photocatalysts and the other heterostructures. The activity of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  increased 1.3 times in the heterostructures, while in the case of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , an increase of 1.6 times was observed.

The improvement in the photocatalytic activity of the heterostructures with 3% of ZnO is attributed to the reduced recombination of the charge carriers, due to an efficient transference of electrons from the conduction band of the metal ferrite to the conduction band of the ZnO [52]. This observation is based in two helpful characterization techniques. First, since the photoluminescence analysis is based in the register of the energy liberated as a photon due to a recombination process, we can affirm the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  3% sample present the lowest emission which can be directly related to a low  $\text{h}^+ - \text{e}^-$  recombination degree; which allows the presence of a higher number of free charge carriers to perform the redox processes [53]. Regarding the electrochemical tests, from the EIS (Nyquist plots) we can observe that  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  3% showed the lowest charge transference resistance (a smaller capacitive semicircle and a lower diffusive slope) which

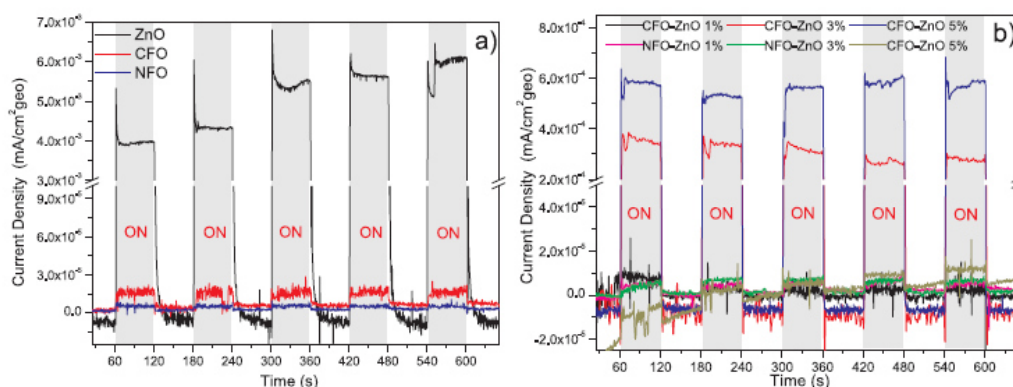


Fig. 10. Photocurrent response curves for a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnO}$  samples, b)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  (1, 3 and 5%) and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  (1, 3 and 5%) at OCP vs Ag/AgCl 3 M, and evaluated under UV (254 nm) light radiation.

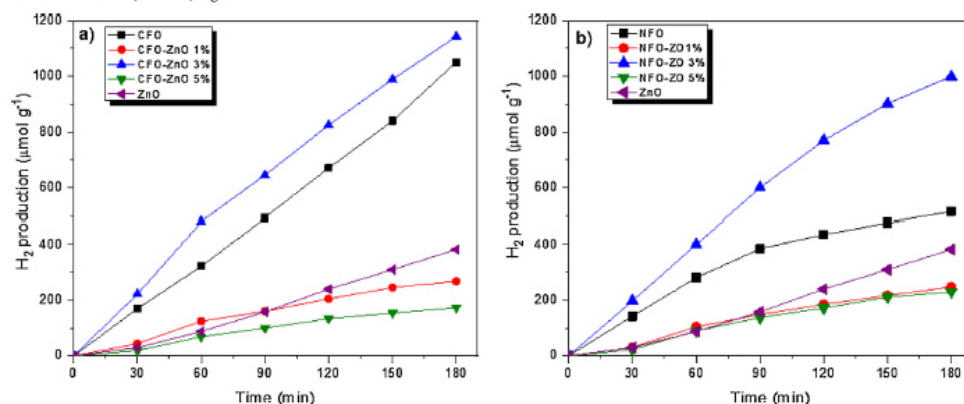


Fig. 11. Photocatalytic hydrogen evolution over the heterostructures a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  and b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .

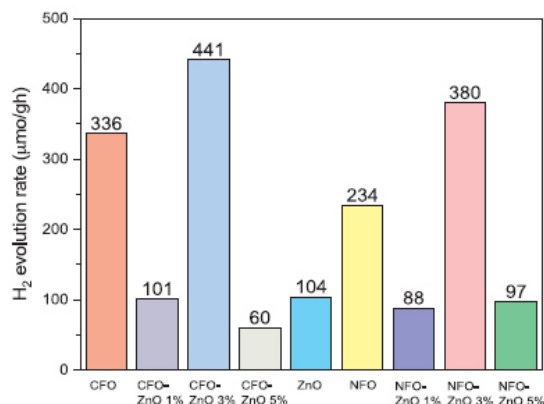


Fig. 12. Summary of the photocatalytic hydrogen evolution over the heterostructures prepared in this work.

improves the charge carriers transference [54]. On the other hand, the OCP transients revealed the n-type behavior for this sample, which implies a higher number of electrons available to carry out the water reduction processes.

The hole migration occurs from the valence band of the zinc oxide to the valence band of the metal ferrite, as it is represented in Fig. 13.

The efficient transference of the photogenerated charges in the interface of the semiconductors is adjudicated to an adequate electronic coupling of the semiconductors bands. Moreover, the heterostructure formed between the 3D particles of the metal ferrites and the 3D pyramidal structures of  $\text{ZnO}$  promotes an efficient charge transport and use in the redox reactions, which improves the photocatalytic efficiency. The stability of the heterostructures was corroborated through the photocurrent transient tests, even when all the heterostructures increase their photocatalytic activity as a function of the  $\text{ZnO}$  added during the photoelectrochemical characterization (Fig. 10b). The  $\text{ZnO}$  3% heterostructures, present the best photocatalytic activity towards the hydrogen production, this enhancement is attributed to an optimal balance between a stable charges separation but also a lower charge transference resistance. Additionally, XRD analysis was performed on the samples after the photocatalytic tests. The analysis (Figs. S2 and S3, Supporting information) demonstrated the presence of the metal ferrites and  $\text{ZnO}$  phases in similar crystalline structure and proportion, confirming that the heterostructures suffered no change during the photocatalytic reaction.

Table 2 presents a comparison of the photocatalytic activity for the  $\text{H}_2$  evolution of similar materials reported in the literature. Though different reaction conditions are employed (irradiation source, lamp power, and use of sacrificial agents), we can state that the activity of the heterostructures developed in this work is suitable and competitive, considering that we developed photocatalysts based on noble-metal free co-catalysts and without the use of sacrificial agents, factors that limit



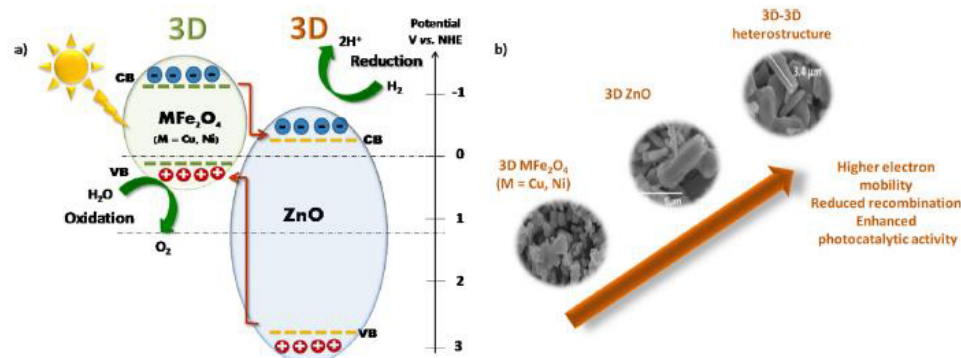


Fig. 13. Mechanism of the photocatalytic hydrogen evolution over the heterostructures  $MFe_2O_4$ -ZnO ( $M = Cu, Ni$ ).

Table 2

Comparison of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of the heterostructures developed in this work with related systems reported in the literature.

Photocatalyst	Synthesis method	Irradiation source	Sacrificial agent	H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	References
$CuFe_2O_4/g-C_3N_4/Pt$	Sol-gel	Xe 300 W	Triethanolamine	760	[20]
$CuFe_2O_4/MnTPP/Pt$	Hydrothermal	Xe 300 W	Triethanolamine	380	[55]
$NiFe_2O_4/g-C_3N_4/Pt$	Sol-gel	Xe 300 W	Triethanolamine	16	[26]
$NiFe_2O_4/g-C_3N_4$	Combustion	Xe 300 W	Triethanolamine	351	[56]
$CuFe_2O_4$ -ZnO 3%	Solid state	Hg UV lamp 4400 mW	No sacrificial agent	441	This work
$NiFe_2O_4$ -ZnO 3%	Solid state	Hg UV lamp 4400 mW	No sacrificial agent	380	This work

the cost and the feasibility of the scaling up of photocatalytic processes.

#### 4. Conclusions

Herein, we successfully prepared novel heterostructures of metal ferrites ( $CuFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$ ) with ZnO through a simple impregnation method. The incorporation of an optimal amount of ZnO (3%) promoted an appropriate charge separation and transference in the heterostructure, enhancing the photocatalytic activity of the materials for hydrogen evolution under UV light. The H<sub>2</sub> evolution rate on  $CuFe_2O_4$ -ZnO reached 441  $\mu\text{mol/g h}$ , and  $NiFe_2O_4$ -ZnO, 380  $\mu\text{mol/g h}$ , which corresponds to an increasing of 1.3 and 1.6 times the activity of the bare metal ferrites, respectively. The appropriate matching of the energy levels in the interface of the metal ferrites and ZnO allowed the formation of a type II heterostructure. The electrochemical evaluations suggested that despite the charge transference processes and the recombination effect is diminished by a higher addition of ZnO, the optimal balance between the metal ferrites and ZnO allows an easier charge transference for all the heterostructures, this metal ferrite – ZnO interaction was also benefited by a decrease of the capacitive and diffusive resistive elements for  $NiFe_2O_4$ -ZnO 3% suggesting its low charge transference resistance and therefore a high photocatalytic activity to produce the highest amount of H<sub>2</sub>.

The perfect matching of the energy levels between the metal ferrites and ZnO, along with the appropriate and uniform dispersion of a small amount of ZnO particles, promoted an efficient and fast separation of the photogenerated electron and hole pairs. This work demonstrates the feasibility to prepare efficient heterostructures, based on band engineering, through an easy, fast and low-cost method for their application in photoinduced processes. The studies on the charge carrier pathways performed by photoluminescence and electrochemical analysis provide new insights for the design of new photocatalysts for the solar production of renewable fuels.

#### Acknowledgments

The authors would like to thank CONACYT (CB-2014-237049, PN-2015-01-487 and MSc. Scholarship 441535 and Cátedras CONACYT 7708), SEP (PROFICIE-2014-19-MSU0011T-1, PRODEP-103.5/15/14156), UANL (PAICYT 2015, PAICYT 2018 IT633-18), and FIC-UANL (PAIFC 2015-5). We also thank to Mariela Sánchez Meza for her technical support.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.033>.

#### References

- [1] J.A. Turner, Sustainable hydrogen production, *Science* 305 (2004) 972–974.
- [2] Y. Chen, X. Feng, M. Liu, J. Su, S. Shen, Towards efficient solar-to-hydrogen conversion: fundamentals and recent progress in copper-based chalcogenide photocathodes, *Nanophotonics* 4 (2016) 524–547.
- [3] D. Zeng, W. Xu, W.-J. Ong, J. Xu, H. Ren, Y. Chen, H. Zheng, D.-L. Peng, Toward noble-metal-free visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution: monodisperse sub-15 nm  $Ni_2P$  nanoparticles anchored on porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets to engineer 0D–2D heterojunction interfaces, *Appl. Catal. B: Environ.* 221 (2018) 47–55.
- [4] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [5] S. Kampouri, T.N. Nguyen, C.P. Ireland, B. Valizadeh, F.M. Ebrahim, G. Capano, D. Ongari, A. Mace, N. Guizarro, K. Sivula, A. Sienkiewicz, L. Forró, B. Smit, K.C. Stylianou, Photocatalytic hydrogen generation from a visible-light responsive metal-organic framework system: the impact of the nickel phosphide nanoparticles, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 2476–2481.
- [6] Y. Chen, C.-H. Chuang, Z. Qin, S. Shen, T. Doane, C. Burda, Electron-transfer dependent photocatalytic hydrogen generation over cross-linked CdSe/TiO<sub>2</sub> type-II heterostructure, *Nanotechnology* 28 (2017) 084002.
- [7] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review, *Energy Environ. Sci.*

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Aurora Soto Arreola

Candidato para el Grado de:

Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

**TESIS:** Desarrollo de heteroestructuras basadas en ferratos  $MFe_2O_4$  ( $M=Cu, Ni$ ) con óxidos simples y complejos para su aplicación en la generación fotocatalítica de hidrógeno

**Contacto:** [doris\\_3390@hotmail.com](mailto:doris_3390@hotmail.com)

**Campo de Estudio:** Ingeniería Ambiental

**Biografía:** Nacida en San Luis de Cordero, Durango el 10 de Marzo, hija de José N. Soto Borrego y Silvia Arreola Ortiz.

**Educación:** Egresada del Instituto Tecnológico de la Laguna, de la carrera Ingeniería Química Ambiental, 2005.

**Experiencia profesional:** Seguridad y Medio Ambiente, Aseguramiento de Calidad y Laboratorio Industrial, grupo Tyson de México, desde 2005 hasta 2010. Docente frente a grupo de la asignatura de Matemáticas a nivel Secundaria, SEP, desde 2010 hasta 2015.